



***Facultad  
de  
Ciencias***

**Nanopartículas fluorescentes con  
estructura core-shell**  
(Fluorescent nanoparticles with core-shell  
structure)

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

**Autor: Judith González Lavín**

**Director: Rafael Valiente Barroso**

**Co-Director: Israel Cano Rico**

**Julio - 2020**

## **Agradecimientos**

Me gustaría agradecer este proyecto a todas las personas implicadas en el mismo, que me han ayudado a sacarlo adelante siempre con buena disposición, esfuerzo y mucho trabajo.

En primer lugar, debo agradecerse a mis tutores, Israel Cano y Rafael Valiente, que han estado en cada paso del camino, respondiendo a mis numerosas dudas a medida que avanzábamos, por toda la confianza que han puesto sobre mí y por su comprensión, especialmente en los momentos más duros. Ha sido un honor contar con su inestimable ayuda.

A Fidel Madrazo, responsable técnico de la unidad de microscopía de IDIVAL, que nunca ha dicho que no a mis numerosas citas para utilizar sus equipos y ayudarme en todo lo que podía.

A mi compañera de despacho, Andrea, y gran amiga, Marina, por todos los pequeños (y no tan pequeños) detalles que han contribuido a que este trabajo haya salido adelante.

A mis vecinitos, por ser y estar. Y especialmente a mi yaya, gracias por darme todo, gracias por luchar siempre por mí, de forma incondicional, trabajaré por ganarme tu orgullo cada día.

Muchas gracias a todos.

### Resumen

Se han sintetizado nanocristales (NCs) de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  mediante los métodos de precipitación y síntesis solvotermal para estudiar sus propiedades ópticas, y de este modo investigar los procesos de emisión radiativa, procesos no radiativos debido a efectos de superficie y la transferencia de energía entre partículas. Además, se han preparado nanopartículas con estructura “core-shell” recubiertas con una capa de  $\text{SiO}_2$  de diferente grosor para estudiar así su efecto sobre el tiempo de vida de la luminiscencia visible. Finalmente se han investigado los efectos de transferencia de energía entre los NCs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , de modo que excitando el  $\text{Tb}^{3+}$  se estudia si se produce emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  de NCs vecinos. Este estudio se basa en un trabajo publicado recientemente ( *$\text{Eu}^{3+}$  Sensitization via Non-Radiative Inter-Particle Energy Transfer Using Inorganic Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry Letters. Volume 11, Pag: 689-695. (2020) DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b03764) y se pretende comprobar si el fenómeno se produce también en esta red cristalina. De producirse la transferencia de energía entre el  $\text{Tb}^{3+}$  del  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  y el  $\text{Eu}^{3+}$  del  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , la capa de  $\text{SiO}_2$  de distinto grosor permitiría estudiar el efecto producido al aumentar la distancia entre los NCs. El grosor de la capa se analizó mediante microscopía electrónica.

**Palabras clave:** luminiscencia, nanopartículas, “core-shell”, lantánidos, tiempos de vida.

### Abstract

Nanocrystals (NC) of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  have been synthesized by precipitation and solvothermal methods to study their optical properties, in order to investigate the radiative emission processes, non-radiative processes due to surface effects and the energy transfer between particles. Furthermore, nanoparticles with “core-shell” structure with different thickness of  $\text{SiO}_2$  were prepared from the NCs previously obtained, studying the effect of the visible luminescence’s lifetime. Finally, the energy transfer effects between NCs were studied for the mixture of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , in such a way that we will study if the excitation of  $\text{Tb}^{3+}$  leaves to emission of  $\text{Eu}^{3+}$  from neighboring NCs. This study is based on a recently published work ( *$\text{Eu}^{3+}$  Sensitization via Non-Radiative Inter-Particle Energy Transfer Using Inorganic Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry Letters. Volume 11, Pag: 689-695. (2020) DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b03764), and we are interested to verify if this energy transfer phenomenon also occurs in this crystal lattice. If the energy transfer between  $\text{Tb}^{3+}$  from  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  from  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  is observed, the  $\text{SiO}_2$  shell of different thickness would allow studying the effect due to the increase in the distance between the NCs. The thickness of the layer was monitored by electron microscopy.

**Key words:** luminescence, nanoparticles, core-shell, lanthanides, lifetimes.

# Índice

<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1. Nanopartículas / nanocristales. . . . .	1
1.2. Lantánidos. . . . .	2
1.2.1. Acoplamiento L-S→J. . . . .	3
1.2.2. Acoplamiento $jj$ . . . . .	4
1.2.3. Luminiscencia: transiciones $f-f$ . Procesos radiativos y no radiativos. .	5
1.3. Propiedades luminiscentes. . . . .	7
1.3.1. Procesos de transferencia de energía. . . . .	9
1.3.2. Europio. . . . .	11
1.3.3. Terbio. . . . .	11
1.4. Estructura . . . . .	12
1.5. Estudio de la transferencia de energía a partir de la fluorimetría. . . . .	12
<b>2. Técnicas experimentales.</b>	<b>14</b>
2.1. Síntesis de nanopartículas. . . . .	14
2.1.1. Síntesis de nanocristales de $Y_2O_3:0.2\%RE^{3+}$ . . . . .	14
2.1.2. Síntesis de nanopartículas con estructura <i>core-shell</i> . . . . .	16
2.2. Difracción de Rayos X. . . . .	17
2.2.1. Fundamento teórico. . . . .	17
2.2.2. Dispositivo experimental. . . . .	18
2.3. Microscopía electrónica de transmisión, TEM. . . . .	18
2.3.1. Fundamento teórico. . . . .	18
2.3.2. Dispositivo experimental. . . . .	19
2.4. Fluorimetría. . . . .	20
2.4.1. Fundamento teórico. . . . .	20
2.4.2. Dispositivo experimental. . . . .	20
<b>3. Resultados y discusión.</b>	<b>22</b>
3.1. Caracterización estructural mediante difracción de Rayos X. . . . .	22
3.2. Caracterización de tamaño y morfología mediante TEM. . . . .	27
3.3. Caracterización espectroscópica. . . . .	32
3.3.1. Tiempos de vida. . . . .	37
<b>4. Conclusiones.</b>	<b>43</b>
<b>5. Referencias.</b>	<b>44</b>
<b>6. Anexos</b>	<b>47</b>
6.1. Modelo de Vial. . . . .	47
6.2. Presión dentro de un autoclave. . . . .	47
6.3. Proceso de formación de la muestra en formato pastilla. . . . .	48
6.4. Histogramas con los tamaños de las nanopartículas y los grosores de la capa. .	50



# 1. Introducción.

## 1.1. Nanopartículas / nanocristales.

Se denomina nanopartícula a aquella entidad que presenta sus tres dimensiones menores de 100 nanómetros. Debido a su relación superficie/volumen, la interacción del material con el entorno es mucho mayor. Además, se pueden producir efectos de confinamiento cuántico que le otorguen, entre otros aspectos, propiedades únicas. Como consecuencia, en las últimas décadas se ha disparado el número de investigaciones en este campo, mostrando aplicaciones en ámbitos científicos como medicina, ingeniería, electrónica, física, química, e incluso medioambiente, siendo un ejemplo la reducción de contaminantes aéreos o el tratamiento de aguas.

El nanomaterial que se ha utilizado en este trabajo es el óxido de itrio,  $Y_2O_3$  impurificado con  $Tb^{3+}$  y/o  $Eu^{3+}$ , que se incorporan a la red sustituyendo al Y.

La razón de utilizar el  $Y_2O_3$  se debe a que es muy estable químicamente y no interfiere en las propiedades luminiscentes de los iones que se emplean como impurezas, debido a la baja energía de sus fonones, su gap de energía,  $E_g$ , es muy grande (entre 5,5 eV [1], 5,6 eV [2] hasta 6,15 eV [3] según distintas fuentes). Además, es capaz de incorporar iones lantánidos trivalentes fácilmente. Estos lantánidos se utilizan como dopantes luminiscentes, siendo las líneas de emisión muy finas y características de cada ion.

La síntesis de los nanomateriales se ha realizado a partir de  $Y(NO_3)_3$ ,  $Eu(NO_3)_3$  y  $Tb(NO_3)_3$  mediante dos métodos, precipitación y solvotermal, los cuales dan lugar a nanopartículas de diferente morfología (como se comprueba con el microscopio de transmisión electrónica o TEM), que puede influir en los procesos de transferencia energética entre nanopartículas.

La estructura cristalina del  $Y_2O_3$  se muestra en la Figura 1:

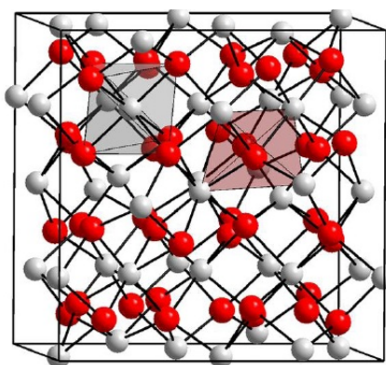


Figura 1: Celda unidad del  $Y_2O_3$ , tanto  $Eu^{3+}$  como  $Tb^{3+}$  sustituyen al  $Y^{3+}$ . Las esferas rojas representan al oxígeno y las grises al itrio, europio y terbio. Hay dos sitios cristalográficamente no equivalentes disponibles para el Y, uno centrosimétrico  $C_{3i}$  (poliedro gris) y otro no centrosimétrico  $C_2$  (poliedro rosa). [4]

A diferencia del resto de miembros de la familia  $RE_2O_3$ , que pueden cristalizar en tres

tipos de estructuras (hexagonal, monocónica ó cúbica), el  $Y_2O_3$  sólo lo hace en la cúbica C a presión ambiental [5]. La estabilidad de cada una de estas estructuras depende de la temperatura y presión. Un  $RE_2O_3$  tipo A tiene una simetría hexagonal con un grupo espacial  $P3ml$  ( $D_3d^3$ ), el tipo B es monocónico con un grupo espacial  $C2/m$  ( $C_2k^3$ ) y el tipo C es cúbico con un grupo espacial  $Ia-3$  ( $T_h^7$ ). Esta última estructura es la que corresponde al  $Y_2O_3$ , siendo estable hasta los  $2325^\circ C$  y a presión ambiental, mientras que las estructuras cristalinas de tipo A y B aparecen a altas presiones y temperaturas. La disposición tridimensional de los iones O-Y es octaédrica, es decir, forman una estructura tipo fluorita modificada con un cuarto de los sitios de aniones vacantes y dispuestos regularmente. El ion  $Y^{3+}$  se coloca en una posición BCC y se desestiman dos de los oxígenos vecinos para formar la estructura de la malla. Si los que se eliminan son los átomos de oxígeno de la cara diagonal, entonces se da la simetría  $C_2$ , mientras que si son los átomos de oxígeno de la diagonal del cuerpo, se da la simetría de grupo puntual  $C_{3i}$  ( $S_6$ ). El parámetro de malla es  $a=10,604 \text{ \AA}$  y  $Z=16$ .

En el caso del sitio con centro de inversión, hay consecuencias en las propiedades ópticas, ya que se reduce en gran medida la sección eficaz de absorción y la fuerza de oscilador de las transiciones dipolares eléctricas, favoreciendo la aparición de transiciones dipolares magnéticas si son permitidas por las reglas de selección de las funciones de onda del campo cristalino [6].

Las dos tierras raras ( $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ) pueden situarse en ambas posiciones marcadas en la Figura 1 dentro de la malla.

## 1.2. Lantánidos.

Los electrones de un átomo se encuentran dispuestos en capas, caracterizadas por el número cuántico principal,  $n$ . En cada una de esas capas, el electrón puede ocupar un orbital asociado con el número cuántico orbital (o azimutal),  $l$ , cuyos valores pueden ser  $l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ . Cada uno de esos valores se asocia a orbitales llamados s, p, d, f...

La energía de los electrones se obtiene mediante la resolución de la ecuación de onda de Schrödinger, cuyas soluciones para diversos estados de energía se caracterizan por los números cuánticos,  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ . Este último número es el número cuántico magnético. Indica la orientación espacial del orbital y es un subconjunto de  $l$ , que va desde  $-l$  a  $l$ , por lo que hay  $2l+1$  valores de  $m_l$  para cada nivel energético. El número cuántico de espín puede tomar los valores  $+1/2$  o  $-1/2$ . Los momentos angulares y los de espín se pueden combinar de maneras muy variadas. De forma simplificada, las interacciones se dividen en: acoplamiento espín-espín, acoplamiento órbita-órbita y acoplamiento espín-órbita. Al haber varios electrones dentro del átomo, se deben tener en cuenta todos los momentos angulares orbitales ( $l_1, l_2, \dots$ ) y los momentos de espín ( $s_1, s_2, \dots$ ), para dar  $L$  y  $S$ .

Al igual que hay varios tipos de interacciones, hay distintos acoplamientos, siendo los principales el acoplamiento LS, también llamado de Russell-Saunders, y el acoplamiento  $jj$ . En general, cuando el número atómico no es muy alto, predomina el acoplamiento LS, mientras que en los átomos con mayor número atómico (especialmente los uránidos) impera el  $jj$  [7].

### 1.2.1. Acoplamiento $L$ - $S \rightarrow J$ .

Se da cuando el acoplamiento espín-órbita es débil (acoplamiento espín-órbita  $<$  acoplamiento órbita-órbita  $<$  acoplamiento espín-espín [8]), y los momentos angulares orbitales se acoplan, es decir, se suman vectorialmente (en el sentido cuántico) para formar un momento angular orbital total  $L$ . De la misma forma, se suman los momentos individuales de espín, produciendo un momento angular de espín total  $S$ . Por último,  $L$  y  $S$  se acoplan entre sí para formar el momento angular total del átomo,  $J$ .

Los momentos angulares orbitales y de espín están cuantizados:

$$|L|^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (1)$$

$$|S|^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad (2)$$

Como  $J$  es un momento angular, obedece las mismas leyes cuánticas que siguen  $L$  y  $S$ :

- Los valores propios  $J$  pueden escribirse como:

$$|J|^2 = j(j+1)\hbar^2 \quad (3)$$

- Los valores propios de  $J_z$  deben ser  $m_j\hbar$ , tomando  $m_j$  los valores desde  $-j$  a  $+j$ , por lo que habrá  $2j+1$  estados, pudiendo valer  $j$ :

$$(l+s) \geq j \geq |l-s|$$

$m_j$  se obtiene a partir de las proyecciones de  $l$  y  $s$ , es decir, de  $m_l$  y  $m_s$ :

$$m_j = m_l + m_s \quad (4)$$

Este acoplamiento se ha esquematizado en la Figura 2:

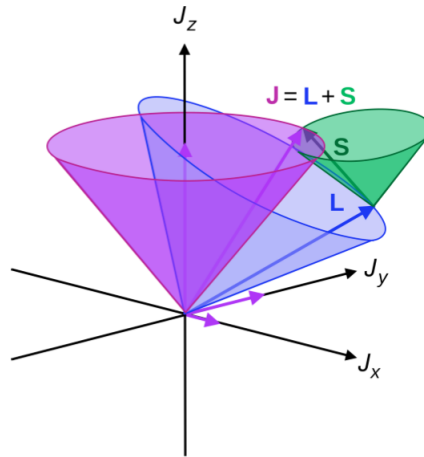


Figura 2: Esquema de la suma vectorial de  $L$  y  $S$  para dar  $J$ . [9]

En la terminología para asignar configuraciones de iones libres se debe considerar el número cuántico  $J$  y la multiplicidad debida al solapamiento de los niveles dada su proximidad,  $(2S+1)$ , así los niveles de energía atómicos se denotan por los términos  $(2S+1)L$ .

### 1.2.2. Acoplamiento $jj$

Para los complejos lantánidos, como es el caso de este estudio, el acoplamiento que predomina es el  $jj$ . Este acoplamiento se da cuando hay un aumento de la carga del núcleo, provocando que la interacción electrostática ejercida por el mismo crezca. De este modo, los electrones dejan de estar fuertemente acoplados entre sí y la interacción espín-órbita se vuelve más importante, pudiendo ser mucho más fuerte que las repulsiones interelectrónicas.

Cuando se utiliza un hamiltoniano no relativista en la aproximación de campo central, los resultados tras resolver la ecuación de Schrödinger no coinciden con los estados energéticos reales. Para que el valor se aproxime mejor a la realidad se hacen una serie de correcciones al hamiltoniano. La primera corrección importante será el término  $H_1$ , que es la diferencia entre las interacciones de Coulomb de los electrones y la repulsión electrónica media en el campo central [10]:

$$H_1 = \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left( \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) = \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i) \quad (5)$$

donde  $\vec{r}_i$  es el vector posición del  $i$ -ésimo electrón respecto al núcleo,  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  es la distancia relativa entre dos electrones,  $V(\vec{r})$  es el potencial y  $S(\vec{r})$  es una componente esféricamente simétrica relacionada con la repulsión debida al apantallamiento de los electrones, a la atracción coulombiana entre el núcleo y el  $i$ -ésimo electrón.

La segunda corrección importante será aquella de la interacción espín-órbita,  $H_2$ .

$$H_2 = \sum_i \frac{dV(\vec{r}_i)}{2m_e^2 c^2 \vec{r}_i d\vec{r}_i} \cdot (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \cdot \vec{s}_i \quad (6)$$

donde  $\vec{r}_i \times \vec{p}_i$  es el operador del momento angular orbital para cada electrón y  $\vec{s}_i$  es el momento angular de espín.

Así, el acoplamiento  $LS$  se dará cuando  $|H_1| \gg |H_2|$ , mientras que para el caso contrario se da este acoplamiento  $jj$ .

La energía de las interacciones relativistas espín-órbita es proporcional a  $Z^4$ :

$$\Delta E = \frac{Z^4}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} g_S \mu_B^2 \frac{1}{n^3 a_0^3 l(l+1/2)(l+1)} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \quad (7)$$

De ahí que  $H_2$  sea importante para valores grandes del número atómico  $Z$ , como es el caso de los lantánidos.

En el acoplamiento  $jj$  se deben acoplar de nuevo los momentos de espín  $s_i$  y los orbitales  $l_i$  de cada electrón para así dar  $j_i$  de cada uno de ellos. A su vez, estos números cuánticos se acoplan para dar el momento angular total,  $J$ . Este valor se colocará como subíndice en la notación comentada anteriormente:  $^{(2S+1)}L_J$ , denominados multipletes.

Para que la notación de las configuraciones sea correcta deben tenerse en cuenta las leyes cuánticas mencionadas para el acoplamiento  $LS$  (reglas de Hund) y el principio de exclusión de Pauli.

### 1.2.3. Luminiscencia: transiciones $f$ - $f$ . Procesos radiativos y no radiativos.

Los electrones de la capa  $4f$  de los elementos lantánidos, responsables de buena parte de sus propiedades ópticas y magnéticas, están apantallados por los electrones de la capa  $5s$  y  $5p$ , lo que provoca una contracción de la subcapa  $4f$ , también llamada contracción de los lantánidos. La contribución de los efectos relativistas también tiene gran peso. Además, aunque la variación de tamaño entre el primer y último lantánido es de unos 20 pm, entre elementos es de tan sólo 2-3 pm, provocando un gran aumento de la carga nuclear efectiva [11]. El número de coordinación puede variar, generalmente entre 6 y 9, según efectos estéricos de ligandos. A diferencia de los metales de transición, la estabilización por el campo cristalino es pequeña, como se verá en la Sección 1.3.

La interacción fundamental en los lantánidos trivalentes se debe a la repulsión electrostática entre las configuraciones de los  $4f^N$ , la interacción magnética y la interacción de configuración. Las interacciones se pueden explicar asumiendo el enfoque de Hartree-Fock, en el que se evalúa el potencial esféricamente simétrico sobre el que se mueve cada electrón de manera independiente. En el enfoque paramétrico los electrones se mueven sobre un campo central que satisface una ecuación similar a la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno [12].

Las propiedades fotoluminiscentes de los iones lantánidos se deben mayoritariamente a transiciones intraconfiguracionales  $f$ - $f$ , por lo que son características de cada elemento. Estas transiciones están prohibidas por la regla de selección de paridad de Laporte, que prohíbe transiciones entre orbitales de un mismo subnivel ( $\Delta l = 0$ ). Por lo tanto, las bandas de absorción son de muy baja intensidad y el coeficiente de extinción molar es pequeño, menor de  $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Dado que el campo cristalino no tiene gran efecto al estar los electrones  $f$  apantallados, los orbitales  $f$  no están muy influenciados por el entorno del campo ligando. Dado que el entorno cristalino apenas les afecta, los niveles de energía (multipletes) de los  $\text{RE}^{3+}$  se recogen en lo que se denomina Diagrama de Dieke (Figura 3), en el que se asignan las transiciones energéticas entre estados, mostrando las energías con respecto a la del estado fundamental. Este diagrama se obtuvo midiendo el espectro óptico de iones lantánidos como impurezas en la red del cloruro de lantano,  $\text{LaCl}_3$ . Fue descrito en 1968 por Dieke y completado en 1989 por Carnall [13]. Como ya se ha comentado, al actuar las tierras raras trivalentes como niveles cuasi-atómicos en primera aproximación, no importa el entorno del ion ya que las posiciones energéticas apenas cambian y únicamente se refleja en el desdoblamiento de los multipletes debidos al campo cristalino. En la Figura 3 se muestra el diagrama, que se ha utilizado para identificar y asignar los niveles energéticos y las transiciones electrónicas. El grosor que se aprecia en ciertas líneas (multipletes) se relaciona con el desdoblamiento de campo cristalino y los semicírculos bajo otras indican los estados desde los que tiene lugar la luminiscencia para el  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{RE}^{3+}$  correspondiente.

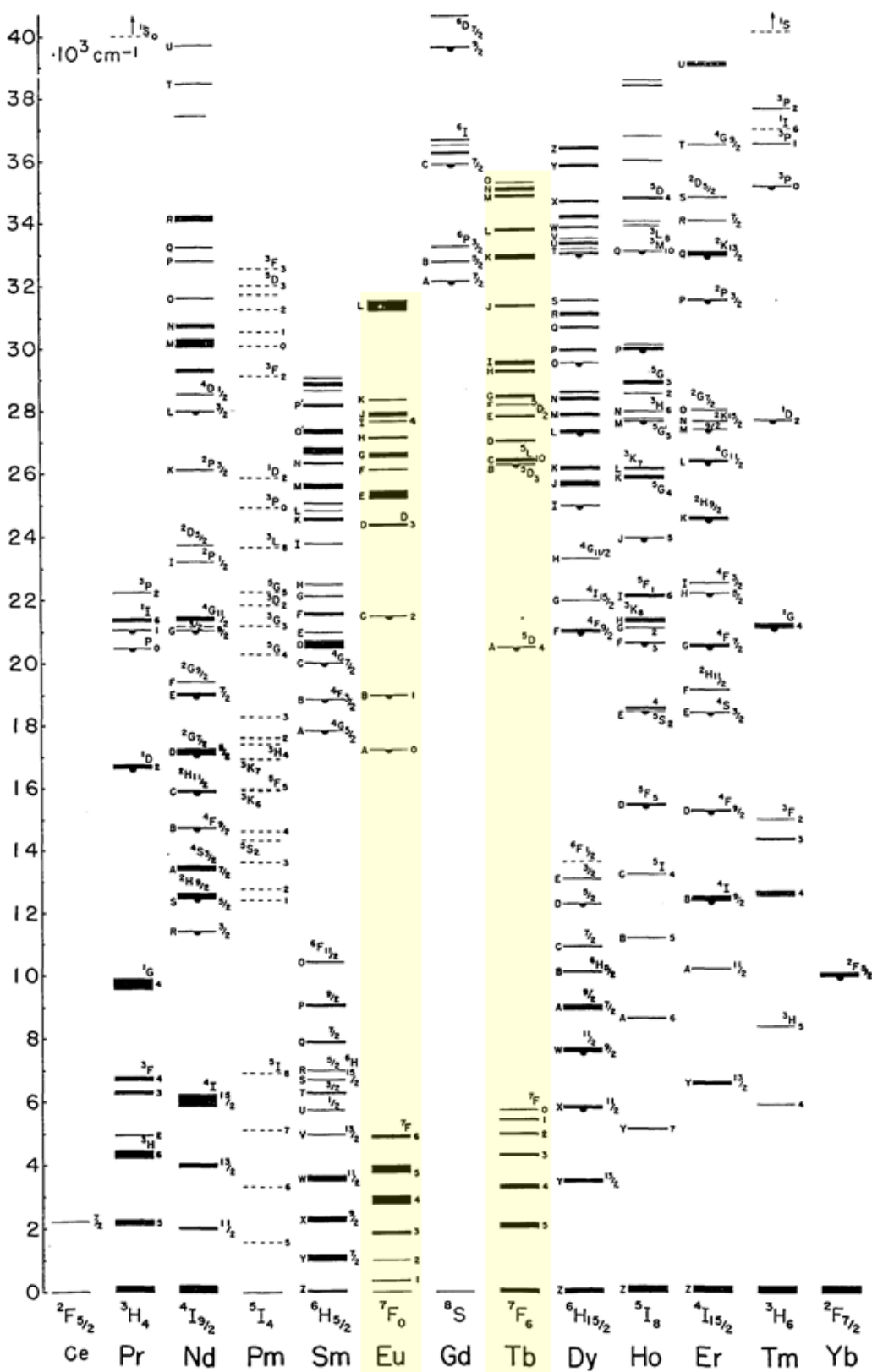


Figura 3: Diagrama de Dieke con la energía de los multipletes en  $\text{cm}^{-1}$  para tierras raras trivalentes en  $\text{LaCl}_3$  [14].

### 1.3. Propiedades luminiscentes.

La fotoluminiscencia es un proceso de emisión de luz que se produce al hacer incidir radiación electromagnética de longitud de onda apropiada. Se caracteriza por la disminución de la intensidad de la emisión en función el tiempo. Es lo que se conoce como tiempo de vida característico,  $\tau$ .

En los materiales luminiscentes se pueden distinguir tres tipos de centros: centro activo, también llamado activador o aceptor, centro sensibilizado o donador y centro de extinción o *killer*. El centro activador es el responsable de la luminiscencia, el sensibilizador se encarga de absorber la energía de excitación y emitirla o transmitirla al centro activado y los centros de extinción “consumen” la energía de excitación que se ha transmitido y la convierten en calor. El ion de la matriz puede actuar como un sensibilizador, este proceso se denomina sensibilización de la matriz. Si la transferencia de energía se da entre iones del mismo tipo se denomina migración. A esto se volverá en la Sección 1.3.1.

La fotoluminiscencia es un tipo de luminiscencia en la que la fuente de radiación tiene origen electromagnético (UV, RX, IR, etc.). En la fotoluminiscencia, una muestra se excita absorbiendo luz y, por lo general, se relaja emitiendo radiación con una longitud de onda mayor que la longitud de onda de la radiación incidente, dicho de otro modo, una vez excitado, el electrón del ion ópticamente activo vuelve a su estado inicial liberando energía en forma de fotones, pero con una frecuencia menor a la frecuencia de excitación (desplazamiento de Stokes). Cuando una molécula absorbe radiación ultravioleta, puede excitarse desde el estado electrónico fundamental a un estado excitado, y luego volver al estado fundamental u otro estado de menor energía al liberar la energía previamente absorbida, bien emitiendo luz o en forma de calor. Cuando la emisión de luz es desde un estado con el mismo espín que el fundamental se habla de fluorescencia, mientras que si es distinto se llama fosforescencia. Se diferencian porque ésta última tiene un tiempo de vida mucho más largo. Es decir, fluorescencia y fosforescencia pueden diferenciarse mediante el tiempo de decaimiento característico, de modo que el proceso será fosforescente si el tiempo de vida es del orden de milisegundos, mientras que es fluorescente si  $\tau \lesssim 10^{-7}$  s.

El decaimiento desde los estados excitados puede darse mediante procesos radiativos y no radiativos, haciendo que la intensidad de la luz emitida y el tiempo de vida disminuyan. La probabilidad de que un estado excitado se relaje de forma radiativa viene dada por el coeficiente de emisión espontánea de Einstein:

$$A = \frac{n\omega_0^3 |\mu|^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c} \quad (8)$$

donde  $n$  es el índice de refracción del material,  $\omega_0$  es la frecuencia relacionada con la energía de transición,  $|\mu|$  es el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\hbar$  es la constante de Planck reducida y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Cuanto mayor sea la separación entre el estado excitado y el fundamental, mayor será la probabilidad de relajación de forma radiativa. Un parámetro relacionado con dicha probabilidad es la fuerza de oscilador, que además de cuantificarla, se asocia con el tiempo de vida de un material. La fuerza de oscilador para transiciones entre estados  $4f$ , según la

teoría de Judd-Ofelt, viene dada por [15]:

$$f_{D.E.} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} S(JJ') \quad (9)$$

donde  $\chi$  es la corrección del campo de Lorentz para la refractividad, pudiendo relacionarse con el índice de refracción, y  $\nu$  es la frecuencia de la energía de excitación.  $S(JJ')$  define la intensidad de la transición entre los subniveles  $4f^N$ , cuya expresión es:

$$S(J, J') = \Omega_\lambda |\langle f^N \alpha [SL] J | U^\lambda | f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle|^2 \quad (10)$$

donde  $\Omega_\lambda$  es uno de los parámetros de Judd-Ofelt,  $f^N \alpha [SL] J$  y  $f^N \alpha' [S'L'] J'$  son los autoestados de acoplamiento intermedio, que surgen tras la mezcla de estados con igual  $J$  y  $M_J$  pero distinto  $LS$ , y  $U^\lambda$  son operadores tensoriales relacionados con las interacciones electrostáticas y espín-órbita.

No obstante, debe buscarse otra expresión para esta fuerza de oscilador que permita relacionarla con el tiempo de vida. Para ello, se expresa la probabilidad de emisión espontánea para una transición  $J \rightarrow J'$  a partir de los parámetros usados en las ecuaciones 9 y 10:

$$A_{J \rightarrow J'} = \chi \frac{32\pi^3 c \alpha_f}{3\lambda^3} \frac{n^2}{(2J+1)_{\lambda=2,4,6}} \Omega_\lambda |\langle f^N \alpha [SL] J | U^\lambda | f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle|^2 \quad (11)$$

O de manera simplificada:

$$A_{J \rightarrow J'} = f_{D.E.} \frac{4\pi \alpha_f h}{m \lambda^2} n^2 \quad (12)$$

Y se relaciona con el tiempo de vida radiativo mediante:

$$\tau_r = \frac{1}{A_{J \rightarrow J'}} \quad (13)$$

Por lo tanto, a menor fuerza de oscilador, mayor tiempo de vida.

La evolución temporal de la población de los estados excitados sigue la ecuación 14:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\gamma_T \cdot N(t) \quad (14)$$

donde  $\gamma_T$  representa el decaimiento total, que puede separarse como la suma del decaimiento debido a la tasa de decaimiento radiativo y al no radiativo. Este decaimiento será el coeficiente  $A$  cuando sólo haya procesos radiativos. Así, la solución de la ecuación 14 es:

$$N(t) = N_0 e^{(\gamma_r + \gamma_{nr})t} \quad (15)$$

siendo  $N_0$  el número de iones en el estado excitado cuando  $t=0$ .

Esta magnitud se corresponde con el inverso del tiempo de vida  $\tau$ .

$$\gamma_T = \frac{1}{\tau_T} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (16)$$



donde  $\tau_0$  es el tiempo de vida radiativo, es decir, el tiempo de decaimiento luminiscente cuando no existen procesos no radiativos y  $\tau_{nr}$  es la contribución al tiempo de vida experimental debido a procesos no radiativos. Entre los procesos no radiativos están la relajación multifotónica y los procesos de transferencia de energía, de los que se hablará más adelante.

Los dos iones ópticamente activos que se han utilizado son iones lantánidos trivalentes que presentan una configuración electrónica externa  $5s^2 5p^6 4f^n$ , donde  $n$  es 6 para el europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) y 8 para el terbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ), ya que los tres electrones que se pierden son los dos de la capa  $6s$  y uno de la  $4f$ . Esos electrones de la capa  $4f$  son los de valencia, responsables de las transiciones ópticas, y están apantallados por los orbitales  $5s$  y  $5p$ , de forma que los iones trivalentes están débilmente afectados por el entorno dentro de los materiales, por lo que el campo cristalino es débil comparado con la interacción espín-órbita. Por tanto, el hamiltoniano que describe los estados es de modo  $H_{SO} \gg H_{CC}$  y, en consecuencia,  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  no son buenos números cuánticos, empleándose  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Los estados se denotan mediante multipletes que se representan como  $^{2S+1}L_J$ . Los estados  $^{2S+1}L_J$  están ligeramente perturbados al introducir los iones en cristales [16] y se comportan casi como niveles atómicos.

Al introducir un ion en un sólido, debe considerarse la interacción entre este ion y los iones vecinos (denominados ligandos) que forman el material. La distribución de carga genera ese campo cristalino, de naturaleza eléctrica, y actúa sobre el ión que se quiere estudiar. En este caso, aunque su efecto es débil, rompe parcialmente la degeneración  $2J+1$  en función de la simetría puntual del sitio que ocupa el ion en el material, y será mayor cuanto menor sea el grado de simetría.

Los estados fundamentales del  $\text{Eu}^{3+}$  y el  $\text{Tb}^{3+}$  se corresponden con:

$$\begin{aligned} \text{Eu}^{3+}: [\text{Xe}] 4f^6 & \quad \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array} & \hat{S} = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3 & \hat{L} = 3 & \hat{J} = 0 & \rightarrow {}^7F_0 \\ \text{Tb}^{3+}: [\text{Xe}] 4f^8 & \quad \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array} & \hat{S} = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3 & \hat{L} = 3 & \hat{J} = 6 & \rightarrow {}^7F_6 \end{aligned}$$

Como en el  $\text{Eu}^{3+}$  la ocupación de la capa es menor de semillena, por la tercera Regla de Hund, el multiplete más estable es el de menor  $\vec{J}$ . En el caso del  $\text{Tb}^{3+}$ , como la capa presenta mayor ocupación que semillena, el multiplete es invertido y el más estable es el de mayor valor de  $\vec{J}$ .

### 1.3.1. Procesos de transferencia de energía.

La Regla de oro de Fermi es esencial en la Teoría de perturbaciones para calcular la probabilidad de que una transición ocurra, como cuando un sistema molecular se somete a perturbaciones en función del tiempo. Teniendo en cuenta la naturaleza de la transición,  $H_{int}$ , la probabilidad es:

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a | H_{int} | b \rangle|^2 \rho(E) \quad (17)$$

donde  $H_{int}$  es el hamiltoniano debido a la interacción radiación-materia y  $\rho(E)$  es la densidad de estados con energía entre  $E$  y  $E+dE$ .

La transferencia de energía entre dos centros se lleva a cabo cuando un centro aceptor (activador, A), normalmente en el estado fundamental, recibe la energía del centro donador (sensibilizador, D). La regla de oro de Fermi que describe esta transferencia de energía es de la forma:

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle D, A^* | H_{DA} | D^*, A \rangle|^2 \int g_D(E) \cdot g_A(E) dE \quad (18)$$

La naturaleza del hamiltoniano,  $H_{DA}$ , representa la interacción multipolar o de intercambio entre los iones D y A, mientras que  $g_D(E)$  y  $g_A(E)$  son las funciones normalizadas de la emisión  $D \rightarrow D^*$  y la absorción de  $A \rightarrow A^*$ , respectivamente. La parte de la integral corresponde al solapamiento espectral, y representa la conservación de la energía y la densidad de estados de la regla de oro vista en la ecuación 17. En un cristal real, la transferencia energética no ocurre simplemente de un donador a un aceptor, sino que varios centros están involucrados en el proceso. El solapamiento y la transferencia en varios pasos se muestran en la Figura 4. La naturaleza de la interacción determina el tipo de transferencia energética que predomina. En el caso de que sea una interacción multipolar, su probabilidad es proporcional a la inversa de una potencia  $n$  de la distancia:

$$W(R) = \frac{C_{DA}^{(n)}}{R^n} \quad (19)$$

siendo  $n$  la multipolaridad de la interacción. Si la interacción es dipolo-dipolo, (d-d)  $n=6$ , si es dipolo-cuadrupolo (d-q),  $n=8$  y si es cuadrupolo-cuadrupolo (q-q),  $n=10$ . El numerador es una constante dependiente de la multipolaridad, cuya expresión es:

$$C_{DA}^n = \frac{1}{\tau_D} R_c^n \quad (20)$$

donde  $\tau_D$  es el tiempo de vida del donador.

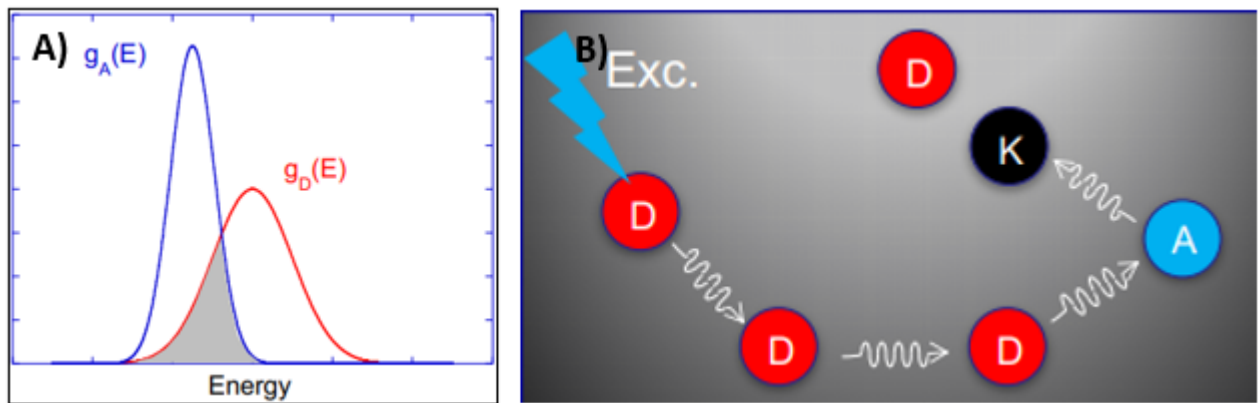


Figura 4: A) Solapamiento entre la función de la emisión de los donores y la función de absorción de los aceptores. B) Diagrama del proceso de transferencia de energía en varios pasos en un cristal real. D es el donador, A el aceptor y K el *killer*.

Cuando están presentes dentro del mismo nanocristal, la transferencia de energía entre iones tiene mayor probabilidad debido a que la distancia entre donador y aceptor,  $R_{DA}$  se reduce. Cuando los dopantes se encuentran en distintos nanocristales, la distancia afecta a la transferencia, pero especialmente la barrera de potencial al encontrarse en dos NCs

diferentes. Para conocer la eficiencia en la transferencia de energía entre iones se utiliza la ecuación 21:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{D/A}}{\tau_D} \quad (21)$$

Donde  $\tau_D$  es el tiempo de vida cuando sólo se impurifica con un tipo de ion (el donador), y  $\tau_{D/A}$  es el tiempo de vida del donador en presencia del aceptor, en este caso  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente.

El tiempo de vida puede medirse a partir del ajuste de la curva de decaimiento de la intensidad en función del tiempo. Aunque, generalmente, este ajuste se realiza mediante una función exponencial decreciente, puede aparecer una subida cuando finaliza el pulso de excitación, en cuyo caso la curva se podrá ajustar mediante el modelo de Vial, que se basa en utilizar dos funciones exponenciales [17]. Este modelo se explica en el Anexo 6.1. Aunque el proceso que se da en este estudio es una transferencia de energía, el ajuste es de la forma:

$$I = A_1 e^{-W_d t} - A_2 e^{-W_r t} \quad (22)$$

donde  $A_1$  y  $A_2$  son parámetros de ajuste relacionados con el número de iones excitados,  $W_r$  está relacionado con la transferencia de energía y el tiempo de vida del donador,  $W_d$  es el ratio de decaimiento del aceptor y  $t$  es el tiempo.

### 1.3.2. Europio.

En el caso del europio, el campo cristalino no puede desdoblar el nivel  $^5D_0$  ya que  $\vec{J}=0$ , por lo que el desdoblamiento procede exclusivamente de las transiciones de los multipletes  $^7F_J$ , con  $J=0, 1, 2, 3, 4, 5$  y  $6$ . Las transiciones de estos niveles son las más intensas, principalmente entre los niveles  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , que representa el 95 % de la intensidad emitida. Sin embargo, también existen transiciones entre los niveles más energéticos  $^5D_J$ , con  $\vec{J}=0, 1, 2$  y  $3$ , aunque con menor probabilidad. La emisión desde estos estados se reduce al aumentar la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  debido a la existencia de procesos de relajación cruzada.

### 1.3.3. Terbio.

El estado fundamental del terbio es  $^4f_8$ ,  $\vec{J}=6$ ,  $\vec{S}=3$ ,  $\vec{L}=3$ ,  $g_J=3/2$ , por tanto, el término fundamental es el  $^7F_6$ . Las transiciones más relevantes son:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  con líneas de emisión centradas en torno a 548 nm y 636 nm, respectivamente.

El diagrama de los niveles de energía de ambos iones se muestra en la Figura 5.

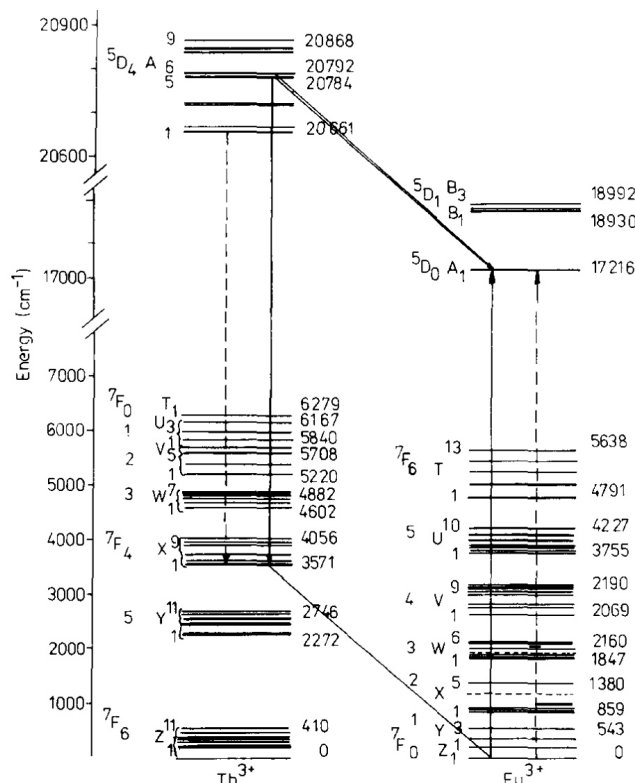


Figura 5: Esquema del diagrama de niveles energéticos de los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ . Las flechas continuas representan los procesos de transferencia de energía resonantes, mientras que las flechas discontinuas son los no resonantes. [18]

#### 1.4. Estructura

Se quiere estudiar el efecto de la capa de  $SiO_2$  en el tiempo de vida del  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  en nanocristales de  $Y_2O_3$ . En nanopartículas, el uso de una capa más externa (en inglés, *shell*), permite proteger a la parte interna o núcleo (en inglés, *core*), de factores externos. Sin embargo, cuando se sintetizan nanopartículas *core-shell* hay que procurar que la capa externa no desvirtúe las características propias del núcleo, aportando a su vez la máxima protección. La composición de la capa y el grosor de ésta son los parámetros principales que hay que considerar para conseguir este efecto protector sin que se pierdan propiedades.

Como ya se ha explicado previamente, la composición de la capa será un parámetro invariable durante todo el proyecto. El  $SiO_2$  se ha estudiado extensamente en el pasado, por lo que se sabe que no influirá significativamente en las propiedades luminiscentes del núcleo. Por otro lado, el grosor de la capa se irá variando. Así, se comenzará con una capa fina de unos nanómetros ( $\sim 20$  nm) y se irá incrementando su grosor para aumentar la distancia entre los núcleos de las nanopartículas.

#### 1.5. Estudio de la transferencia de energía a partir de la fluorimetría.

Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar la posible transferencia de energía desde nanopartículas de  $Y_2O_3$  dopadas con  $Tb^{3+}$  hacia nanopartículas de  $Y_2O_3$  dopadas con  $Eu^{3+}$ .

Esta transferencia energética entre el  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  se representa esquemáticamente en la Figura 6.

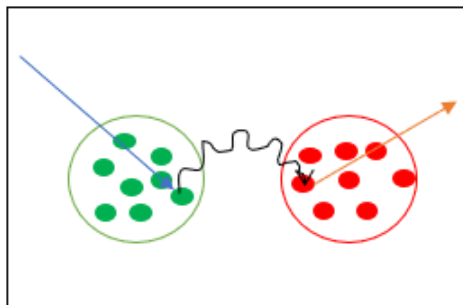


Figura 6: Transferencia de energía entre  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  al excitar al  $\text{Tb}^{3+}$  con una longitud de onda que el  $\text{Eu}^{3+}$  no absorbe.

Este mecanismo ha sido observado recientemente para nanopartículas de  $\text{LaPO}_4$  y  $\text{YVPO}_4$  impurificadas con 40 %  $\text{Tb}^{3+}$  y 10 %  $\text{Eu}^{3+}$  [19], tras detectar una emisión roja del  $\text{Eu}^{3+}$  después de excitar a la mezcla  $\text{LaPO}_4\text{:}40\% \text{Tb}^{3+}\text{:LaPO}_4\text{:}10\% \text{Eu}^{3+}$  y a la mezcla  $\text{LaPO}_4\text{:}40\% \text{Tb}^{3+}\text{:YVPO}_4\text{:}10\% \text{Eu}^{3+}$  con una longitud de onda de  $\lambda_{exc}=485\text{ nm}$ .

La idea para observar este mecanismo es excitar el  $\text{Tb}^{3+}$  a una longitud de onda en la que el europio no absorba, de modo que, si el espectro recogido tiene picos de emisión correspondientes al  $\text{Eu}^{3+}$ , la transferencia de energía se habrá realizado con éxito.

## 2. Técnicas experimentales.

### 2.1. Síntesis de nanopartículas.

#### 2.1.1. Síntesis de nanocristales de $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\% \text{RE}^{3+}$ .

Síntesis de nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$  mediante el método de precipitación.

Protocolo adaptado del procedimiento desarrollado por Geitenbeek y colaboradores [20]. Se introducen  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,425 mmol),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,00285 mmol)<sup>1</sup>, urea (0,825 mol) y agua bidestilada (200 mL) en un matraz de una boca de 250 mL conectado a un reflujo. La disolución resultante se calienta en un baño de aceite de silicona a 85°C durante 2 h empleando un agitador magnético (Figura 7). Durante este proceso, la disolución pasa de ser transparente a presentar la apariencia de una suspensión blanquecina.

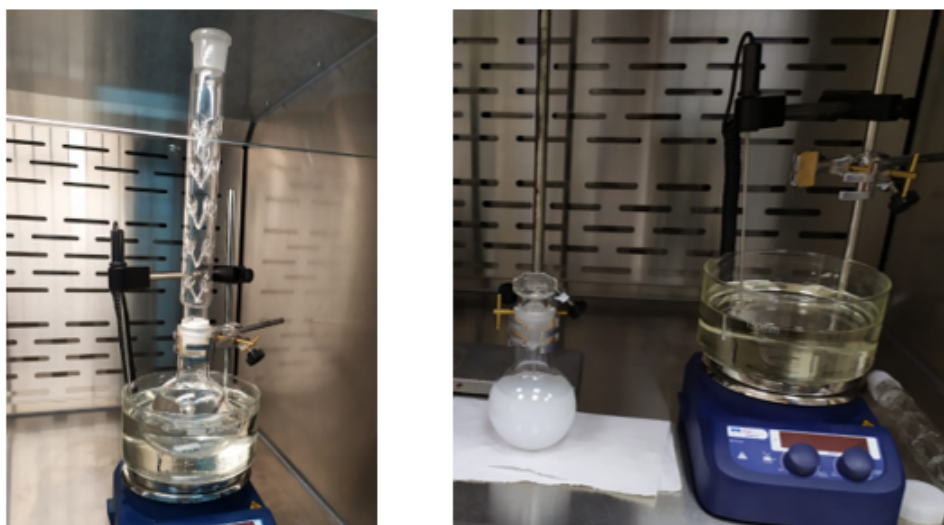


Figura 7: Dispositivo experimental para llevar a cabo la reacción en precipitación mediante reflujo y la disolución una vez transcurridas las dos horas.

Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se deja enfriar de modo natural. Posteriormente, la mezcla se somete a centrifugación (5 min  $\times$  5000 rpm), se elimina el sobrenadante, el sólido se lava con agua y se vuelve a centrifugar (3  $\times$  100 mL). El sólido ya lavado está compuesto por nanopartículas preformadas que contienen a los precursores de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$ . Para evitar aglomeración de las nanopartículas, este sólido se redispersa en etanol (EtOH) y se introduce en un crisol. A continuación, se introduce en la estufa a 65°C durante toda la noche para secarlo. Al día siguiente, el sólido restante se calcina en la mufla a 800°C durante 3 h empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min. Se obtuvieron 98,5mg de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , y 113,5mg de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ , con un rendimiento del 61 % y 71 %, respectivamente.

<sup>1</sup>Al tratarse de cantidades tan pequeñas, se prepararon disoluciones stock 1 mg/mL de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en disoluciones de 10 mg/mL, por facilidad en la medición.

Síntesis de nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$  mediante el método solvotermal.

Protocolo adaptado del procedimiento desarrollado por Yang y colaboradores [21].  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,518 mmol) y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,005 mmol), se disuelven en una mezcla de etilenglicol (EG) y  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada (30 mL, 19:1). La mezcla se calienta con agitación hasta que se disuelven los nitratos. A continuación, la disolución se introduce en un autoclave (dentro de un vaso de teflón) y se calienta a  $180^\circ\text{C}$  durante 24 h (Figura 5a)). Transcurrido este tiempo, la mezcla resultante (Figura 5b) y c)) se deja enfriar de modo natural y se somete a centrifugación (5 min  $\times$  5000 rpm). Se elimina el sobrenadante y el sólido obtenido se lava y centrifuga con una mezcla  $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$  (1:1) (1  $\times$  100 mL) y  $\text{H}_2\text{O}$  (3  $\times$  100 mL). Posteriormente, el sólido se introduce en un crisol y se seca a  $70^\circ\text{C}$  en la estufa. Finalmente, el sólido restante se calcina en la mufla a  $1000^\circ\text{C}$  (esta temperatura requiere el uso de un crisol de alúmina) durante 4 h empleando una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Rendimiento: 65 % ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ) y 69 % ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ). La presión alcanzada dentro del autoclave se ha estimado en el Anexo 6.2, siendo  $P = 12, 15 \cdot 10^5$  Pa.

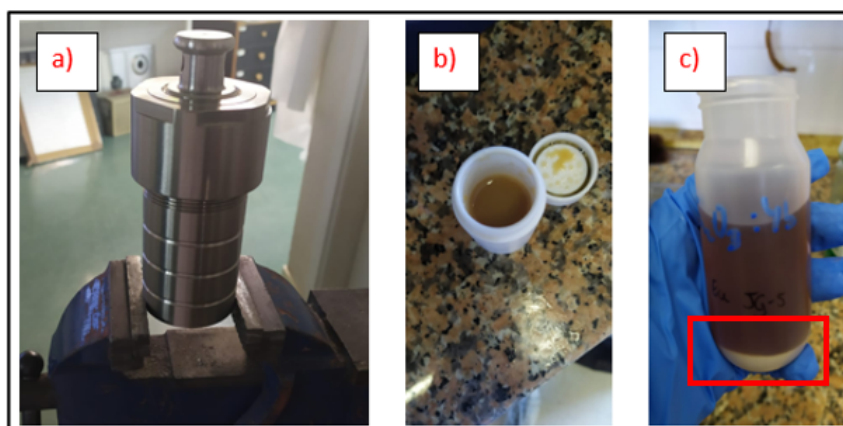


Figura 8: De izquierda a derecha, a) autoclave utilizado sobre un banco de trabajo b) cápsula de teflón con muestra recién sacada del autoclave y c) muestra tras el primer ciclo de centrifuga.

Para complementar el trabajo y hacer un estudio de transferencia energética con mayores concentraciones de impurezas, se sintetizaron NPs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  al 40 % con el mismo método. Sin embargo, la calcinación de la muestra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  produjo oxidación del ion  $\text{Tb}^{3+}$  a  $\text{Tb}^{4+}$  (esto puede verse de forma cualitativa gracias al color resultante, mostrado en la Figura 9).





Figura 9: A la izquierda:  $\text{Y}_2\text{O}_3:40\% \text{Tb}^{3+}$ . A la derecha:  $\text{Y}_2\text{O}_3:40\% \text{Eu}^{3+}$ .

Por último, se sintetizaron NPs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\% \text{Eu}^{3+}, 0.2\% \text{Tb}^{3+}$  mediante el método solvotermal, de manera que ambos iones se encuentran en la misma nanopartícula, evitando así defectos de superficie y minimizando la distancia iónica.

#### Preparación de la mezcla de nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$

Dado que el objetivo es estudiar la transferencia de energía entre las nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ , éstas han de mezclarse lo más homogéneamente posible. Se prepara una mezcla de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  en una proporción 1:1 (40-50 mg de cada) en 50 mL de EtOH. La mezcla se agita durante 15 min y a continuación se sónica durante 1 h para las nanopartículas obtenidas mediante precipitación y 90 minutos para las obtenidas por solvotermal. Finalmente, se evapora el disolvente introduciendo la mezcla en la estufa a  $85^\circ\text{C}$  durante toda la noche. En caso de que la mezcla no esté completamente seca, se introduce de nuevo en la estufa a  $90^\circ\text{C}$  durante dos horas.

Los resultados presentados en la Sección 3.3 no fueron concluyentes para la mezcla de nanopartículas obtenidas mediante el método de precipitación, por lo que se pensó que una posible razón sería la presencia de impurezas en las nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ , de forma que se calcinó de nuevo la mezcla a  $1000^\circ\text{C}$  (rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 3 horas), para que el contacto entre nanopartículas se incrementase. También se preparó la muestra en forma de pastilla sin éxito. Su proceso de formación se explica en el Anexo 6.3.

Finalmente, se mezclaron  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  puros comerciales. Además, al no poder utilizar el  $\text{Y}_2\text{O}_3:40\% \text{Tb}^{3+}$  sintetizado, se mezclaron las NPs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:40\% \text{Eu}^{3+}$  sintetizadas mediante el método de solvotermal con el  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  puro comercial mediante el procedimiento descrito anteriormente. Así se prepararon tres combinaciones con proporciones molares 1:1, 2:1 y 1:2 (Eu:Tb).

#### **2.1.2. Síntesis de nanopartículas con estructura *core-shell***

Protocolo adaptado de la referencia [22]. Se dispersan de forma homogénea 50 mg de nanopartículas  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$  en isopropanol (iPrOH, 250 mL) mediante ultrasonificación (60 min). Se añaden lentamente  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada (2,25 mL) y  $\text{NH}_4\text{OH}$  (3 mL) y la mezcla resultante se agita 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añade, gota a gota, una disolución de ortosilicato de tetraetilo (TEOS, 20  $\mu\text{L}$ , Figura 10A) en iPrOH (2 mL) bajo agitación constante. Este proceso se realiza 3 veces al día hasta completar 10



adiciones (Figura 10B). Posteriormente, la mezcla se somete a centrifugación (5 minutos a  $\omega=5000$  rpm). Se elimina el sobrenadante y el sólido obtenido se lava y centrifuga con una mezcla EtOH:H<sub>2</sub>O (1:1) ( $1 \times 100$  mL) y H<sub>2</sub>O ( $3 \times 100$  mL). Finalmente, el sólido se seca a 70°C en la estufa, obteniendo dos fases sólidas, una superior (amarilla y pegajosa) que es descartada y otra en el fondo del recipiente, la cual es un polvo finamente dividido que se puede raspar.

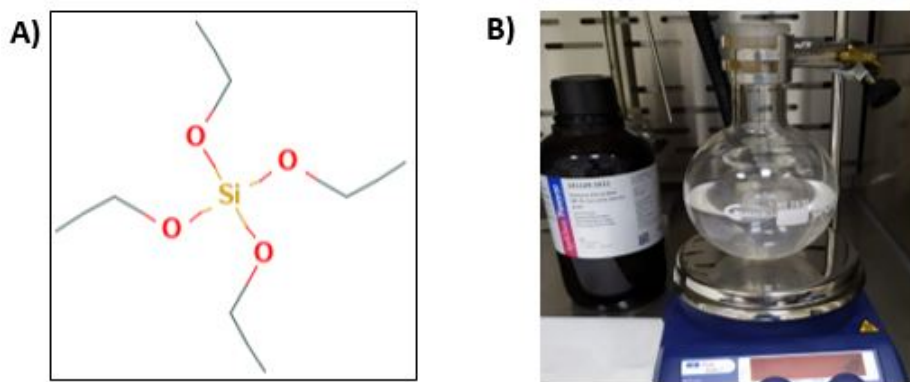


Figura 10: A) Estructura del TEOS. B) Mezcla de reacción para la síntesis de NPs con estructura *core-shell* (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>) tras la primera adición de TEOS. El matraz se agita hasta completar un total de diez adiciones del precursor de SiO<sub>2</sub>.

## 2.2. Difracción de Rayos X.

### 2.2.1. Fundamento teórico.

Cuando la radiación interacciona con un material con una longitud de onda comparable a la distancia interatómica, se produce la difracción del haz [23]. Este es el principio teórico en el que se basa la difracción de Rayos X. Los átomos, gracias a su disposición periódica dentro de la malla, actúan como una rejilla de difracción y crean un patrón de interferencia de acuerdo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (23)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  la distancia entre los planos cristalinos y  $\theta$  el ángulo con el que incide la radiación sobre la muestra.

A partir de la ecuación se deduce que, para que se formen los picos de difracción, debe producirse una interferencia constructiva de un haz monocromático de Rayos X dispersos en unos ángulos específicos para los planos reticulares de la muestra. Las intensidades están determinadas por la distribución y tipo de átomos dentro de la red [24], entre muchos otros factores y la anchura de los picos dan una estimación del tamaño de las nanopartículas (fórmula de Scherrer).

La técnica que se empleará durante este trabajo es una forma particular de difracción de Rayos X, ya que la muestra estará en forma de polvo. Así, los nanocristales se orientan en todas las direcciones, y el patrón de difracción se corresponderá al que se produciría si se combinasen todos los patrones de difracción para cada una de las orientaciones posibles de cada cristal individual.

### 2.2.2. Dispositivo experimental.

A partir de esta técnica se comprueba que el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cristaliza en una estructura cúbica con grupo espacial Ia-3, de modo que presenta dos sitios cristalográficos diferentes para el  $\text{Y}^{3+}$  con simetrías puntuales,  $C_2$  y  $C_{3i}$  (también llamada  $S_6$ ), teniendo esta última centro de inversión. Estos sitios presentan distinta ocupación (3:1), siendo el de mayor multiplicidad la posición con simetría  $C_2$ . Un esquema del proceso de difracción de Rayos X se muestra en la Figura 11.

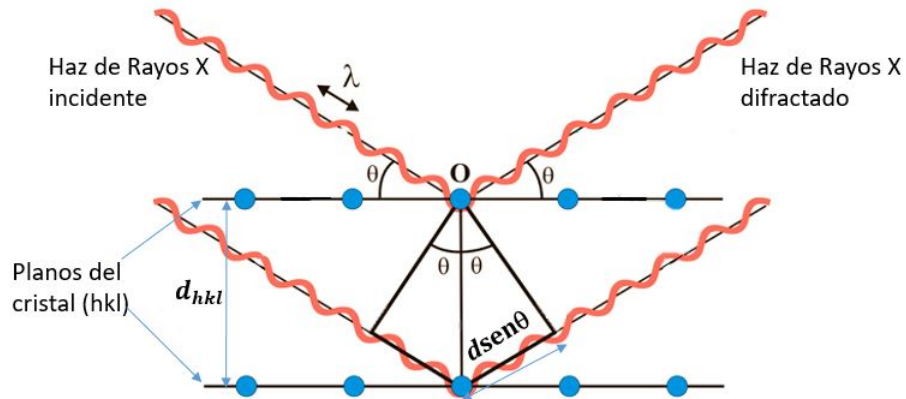


Figura 11: Esquema del fenómeno de difracción de Rayos X. Habrá interferencia constructiva cuando  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

## 2.3. Microscopía electrónica de transmisión, TEM.

### 2.3.1. Fundamento teórico.

La microscopía electrónica es una técnica de obtención de imágenes con una resolución que alcanza la escala nanométrica. Se lleva a cabo mediante la focalización de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar. La manipulación de los electrones se consigue gracias a la combinación de dos efectos físicos. La interacción de los electrones con un campo magnético hace que estos se muevan de acuerdo con:

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (24)$$

Siendo  $q$  la carga,  $\vec{v}$  el vector velocidad del electrón y  $\vec{B}$  el vector campo magnético. Este efecto permite que los electrones emitidos por un filamento puedan ser manipulados por medio de lentes electromagnéticas. Esta técnica permite la formación de una lente magnética de distancia focal variable, dependiendo de la distribución del flujo magnético. Además, un campo eléctrico puede deflectar la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo. Mediante dos deflexiones seguidas pueden desplazarse lateralmente las trayectorias de los electrones. Esto permite el desplazamiento lateral de los haces de electrones en el TEM, siendo esta operación especialmente importante para el barrido de los haces en la variante STEM. De la combinación de estos dos efectos así como del empleo de un sistema de visualización (tal como una pantalla de fósforo) se obtiene el nivel de control de los haces requerido para la operación del TEM.

### 2.3.2. Dispositivo experimental.

El equipo que se ha utilizado con el propósito de estudiar el tamaño y la forma de las nanopartículas, y llevar un control sobre el grosor de la capa de SiO<sub>2</sub>, se muestra en la Figura 12A. Es el modelo JEOL JEM 1011 equipado con un cámara CCD Gatan. El microscopio consiste en una serie de elementos dispuestos de la siguiente manera (Figura 12B). El primero es la fuente de electrones, normalmente compuesta por un filamento de LaB<sub>6</sub> o wolframio. Este filamento, que actúa como cátodo, se somete a un potencial eléctrico de alto voltaje, lo que hace que se caliente hasta que se produce una corriente de electrones [25].

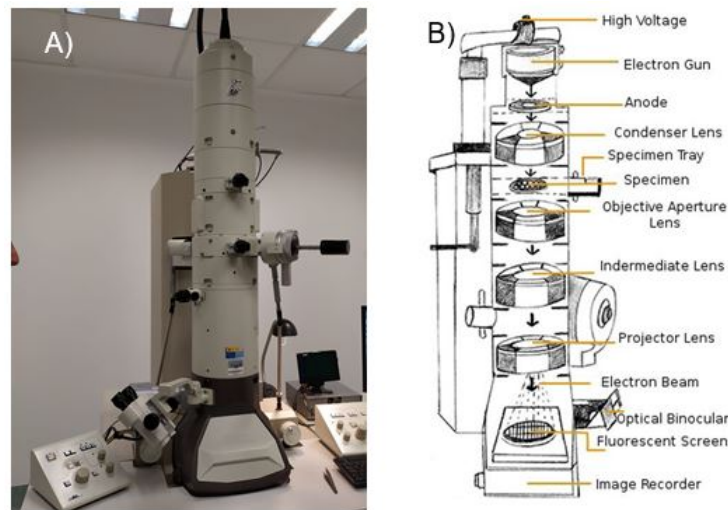


Figura 12: A) Microscopio Electrónico de Transmisión (IDIVAL). Este dispositivo trabaja a un máximo de 100 kV, pero habitualmente se trabaja con una aceleración de 80kV. B) Esquema de un microscopio electrónico de transmisión [26].

Como los microscopios ópticos tienen una resolución máxima limitada por la longitud de onda incidente y la apertura del sistema, al utilizar electrones aumentará la resolución. Para calcular el valor de su longitud de onda se debe hacer una corrección relativista, dada la velocidad alcanzada por estas partículas dentro del TEM:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \quad (25)$$

Siendo  $h$  la constante de Planck,  $m_0$  la masa en reposo del electrón,  $e$  su carga y  $V$  es el potencial eléctrico acelerador aplicado.

Tras esa fuente de electrones se coloca un condensador y unas lentes de apertura, que permiten obtener luz coherente, es decir, ondas viajando con una diferencia de fase constante y en la misma dirección. Cuando el haz llega a la muestra, los electrones se dispersan de modo que la pérdida de energía elástica sea irrelevante, mientras que sí se transfiere energía inelástica a los electrones que componen la muestra.

Un nuevo juego de lentes se coloca tras la muestra para focalizar el haz disperso y

así formar las imágenes gracias a un proceso de difracción que realiza la lente de proyección. Dicha lente expande el haz de electrones y refleja la imagen en la pantalla de fósforo. En el caso del microscopio utilizado para este estudio, la pantalla sirve como una primera aproximación para dirigir el enfoque hacia la parte de la muestra en la que hay nanopartículas. El microscopio está conectado a una CCD que permite recoger imágenes de alta calidad.

La resolución del microscopio depende de la amplitud y fase del haz, que pueden verse alterados por las lentes. Esta alteración de respuesta por parte del sistema a imágenes descompuestas se puede desarrollar mediante la función de transferencia de contraste o *CTF*:

$$CTF = A(q)e^{iX(q)} \quad (26)$$

donde  $A(q)$  es una función que describe el truncamiento de la difracción debido a la apertura de las lentes, mientras que la parte exponencial se relaciona con la función de fase que describe la distorsión que lleva la onda a la salida de estas lentes. Si la función *CTF* es negativa, entonces los átomos de la muestra se verán con un contraste negro sobre un fondo blanco (esto es lo que se observó durante la utilización del microscopio, como se presenta en la Sección 3.2). Y tendrá el contraste contrario si la función es positiva.

Hay principalmente dos tipos de preparación de la muestra: un método que requiere un soporte externo para mantenerse, y otro que no necesita este apoyo. En el caso del microscopio utilizado, la muestra requiere de un *grid* de cobre con una lámina de carbono que sirve para sustentar las NPs, sobre la que se distribuye la muestra una vez suspendida en etanol. Para que no se contamine el interior del microscopio y las imágenes presenten la mejor calidad posible, esta sustancia debe secarse completamente antes de realizar las medidas.

## 2.4. Fluorimetría.

### 2.4.1. Fundamento teórico.

El fluorímetro tiene una fuente de luz que atraviesa el monocromador de excitación, permitiendo el paso de longitudes de onda específicas. Cuando el material bajo estudio recibe esa radiación, emite una luz característica que pasa al monocromador de emisión para ser analizada. La intensidad de la emisión se detecta mediante un fotomultiplicador (el detector cambia dependiendo del rango del espectro electromagnético donde se produzca la emisión) que recoge la intensidad emitida por la muestra, caracterizándola. La adquisición se lleva a cabo mediante el fotomultiplicador, que transforma los fotopulsos en una señal eléctrica. Como fuentes de excitación se han empleado bien lámparas continuas de Xe (450 W) o pulsadas para los estudios dinámicos.

### 2.4.2. Dispositivo experimental.

Se ha utilizado un fluorímetro modelo FLS920 de Edinburgh Instrument (Figura 13).

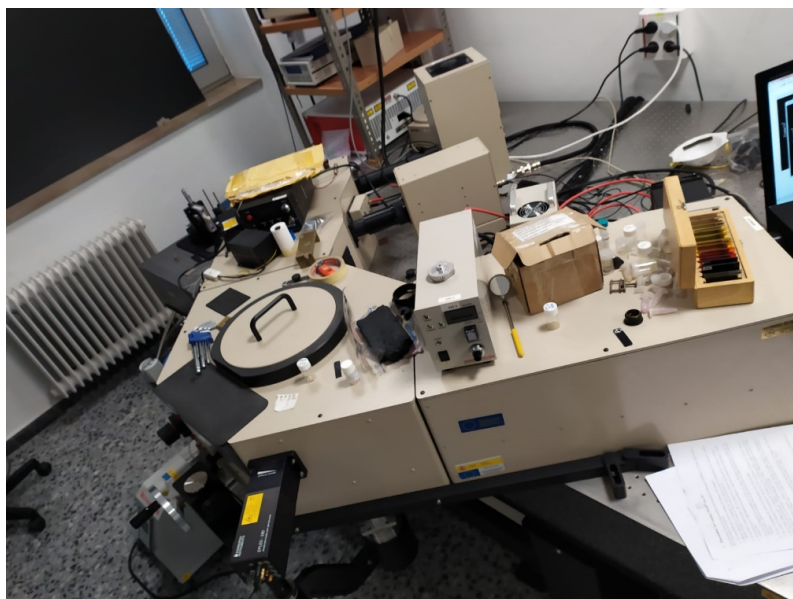


Figura 13: Fluorímetro FLS920 de Edinburgh Instrument para la adquisición de espectros de emisión/fluorescencia y medidas de tiempos de vida (espectroscopía resuelta en tiempo). Se compone de un doble monocromador de excitación y otro doble monocromador para emisión. (Departamento de Física Aplicada).

### 3. Resultados y discusión.

La Tabla 1 resume las muestras que se han sintetizado y estudiado, su composición y método de síntesis.

Muestra	Composición	Método de síntesis	Capa de SiO <sub>2</sub>
JG-1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Eu <sup>3+</sup>	Precipitación	-
JG-2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Tb <sup>3+</sup>	Precipitación	-
JG-3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Tb <sup>3+</sup> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Eu <sup>3+</sup>	Precipitación	-
JG-4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Eu <sup>3+</sup>	Precipitación	23±3
JG-5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Eu <sup>3+</sup>	Solvotermal	-
JG-6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Tb <sup>3+</sup>	Solvotermal	-
JG-7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Tb <sup>3+</sup> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Eu <sup>3+</sup>	Solvotermal	-
JG-8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Tb <sup>3+</sup>	Precipitación	48±4
JG-9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :40 %Eu <sup>3+</sup>	Solvotermal	-
JG-10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :40 %Tb <sup>3+</sup>	Solvotermal	-
JG-11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.2 %Eu <sup>3+</sup> , 0.2 %Tb <sup>3+</sup>	Solvotermal	-
JG-12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :40 %Eu <sup>3+</sup> :Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1)	Solvotermal:comercial	-
JG-13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :40 %Eu <sup>3+</sup> :Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:1)	Solvotermal:comercial	-
JG-14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :40 %Eu <sup>3+</sup> :Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:2)	Solvotermal:comercial	-

Tabla 1: Muestras estudiadas, composición y método de síntesis.

#### 3.1. Caracterización estructural mediante difracción de Rayos X.

La Figura 14 muestra los patrones de difracción de Rayos X de las muestras JG-1 y JG-2, correspondientes a las muestras de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.2 %Eu<sup>3+</sup> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.2 %Tb<sup>3+</sup>, respectivamente.

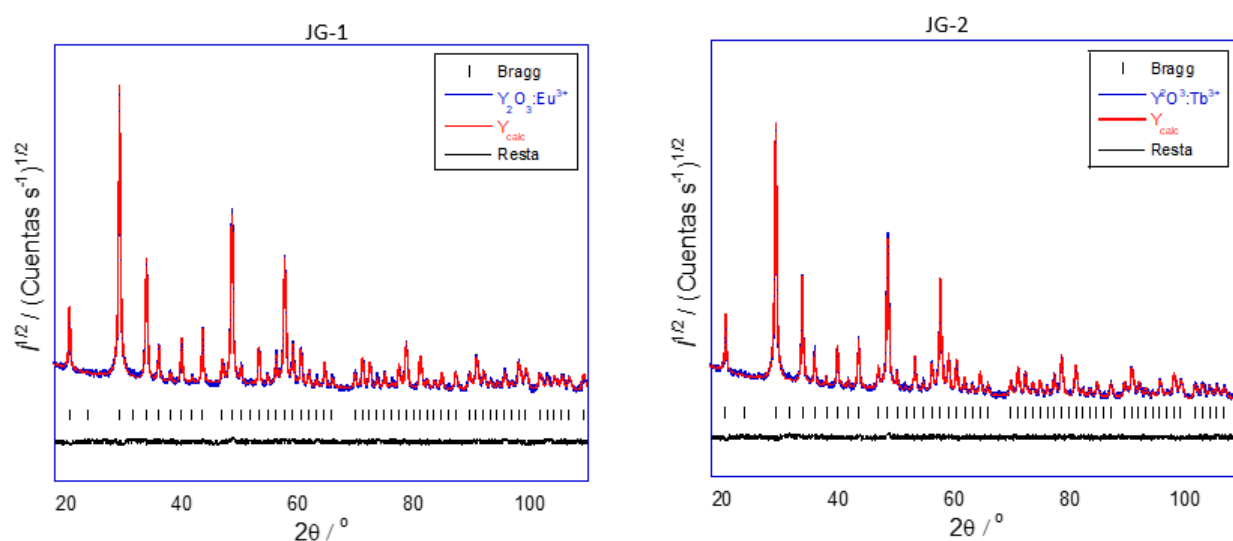


Figura 14: Difracción de Rayos X en polvo de las muestras JG-1 y JG-2 obtenidos con un tubo de Cu con longitud de onda  $\lambda(\text{Cu})=1,5418\text{\AA}$ . En rojo se muestra el refinamiento Rietveld de los datos, y la diferencia entre los ajustes y los datos experimentales en negro.

Si los datos de ambas muestras se superponen, no se encuentra ninguna diferencia entre sus patrones. Esto se debe a que la concentración de dopantes es lo suficientemente pequeña para que no afecte a la estructura analizada mediante Rayos X. De hecho, en ambas muestras se observa la estructura del  $Y_2O_3$  sin distorsionar a pesar de la diferencia de radios iónicos del  $Y^{3+}$  (0,93 Å) y  $Eu^{3+}$  (1,12 Å) o  $Tb^{3+}$  (1,0 Å) [27]. Otro aspecto a destacar es que el material presenta un grupo espacial cúbico (Ia-3), por lo que el número de picos no es elevado y sin solapamientos, permitiendo la realización del análisis de la anchura de cada pico más fácilmente con el objeto de estimar el tamaño de los nanocristales (o de los nanodominios).

La anchura y forma de los picos de difracción se pueden relacionar con la configuración instrumental y la estructura real de la muestra, como el tamaño o tensiones. El perfil se caracteriza, por tanto, por la convolución de la anchura y forma, o lo que es lo mismo, de los factores instrumentales y los propios de la muestra [28]:

$$h(x) = g(x) \cdot f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)dy \quad (27)$$

donde  $h(x)$  es el perfil de la línea de difracción,  $g(x)$  es la función de la contribución instrumental que se debe a dos factores:  $W(2\theta)$  ligado a la forma del perfil de emisión de la fuente de Rayos X y  $J(2\theta)$  que se relaciona con la geometría instrumental, originada por elementos como rendijas, monocromadores, y demás instrumentos, incluso la distancia al detector. La función  $f(x)$  se debe a la estructura, que se divide a su vez en dos efectos: los relacionados con el tamaño del grano y la microtensión por defectos. Por otro lado, las variables  $x$  e  $y$  definen la posición angular en el perfil del difractograma. Además de relacionarse con  $2\theta$ , también presentan la misma dimensión que la variable recíproca [29].

Para estimar el tamaño de los nanocristales a partir de este método indirecto (que se complementará con el método directo de TEM), se puede utilizar la ecuación de Scherrer usando la anchura de la línea del pico de difracción una vez deconvolucionada la contribución instrumental y suponiendo que la contribución debida a tensiones es pequeña, ya que varía inversamente con el tamaño de partícula de la muestra [30]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (28)$$

donde  $\beta$  es la anchura a media altura del pico de difracción (en radianes) una vez sustraída la contribución instrumental,  $K$  es la constante de Scherrer dependiente de la forma del grano y del método utilizado para estimar el tamaño y cuyo valor es  $K \approx 1$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda característica del tubo de Rayos X empleado, en este caso  $\lambda(Cu)=1,5418$  Å,  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $L$  es el tamaño aparente de la partícula que corresponde a la altura de columna promediada en volumen. Se relaciona con el vector de difracción  $Q(L)$ , perpendicular al plano de incidencia. Si se considera que los nanocristales están formados por columnas de celdas a lo largo de la dirección de dispersión, el tamaño corresponde a la altura de la columna unidad  $L$  a lo largo de la dirección  $Q(L)$  y es proporcional al módulo del vector  $Q(L)$ . Es decir, se determina la altura de columna para cada nanocristal orientado de la muestra en polvo. Como la potencia de dispersión de una columna depende de su volumen, se emplea  $L$ . Sin embargo, para obtener el tamaño real, habría que aplicar una corrección a esta altura de la columna. Como puede

haber ensanchamientos de los picos de difracción independientes de la instrumentación, se utilizará el promedio de varios picos de difracción para minimizar el error cometido. Estos picos incluirán al más intenso y los generados a menores ángulos, ya que a ángulos más altos comienzan a desdoblarse debido a la contribución de las líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , complicando el análisis. La anchura de los picos se determinó mediante una función pseudo-Voigt por ser la que mejor se ajusta debido a la instrumentación empleada, aunque como sólo tiene un 6 % de gaussiana, los picos se tomaron como prácticamente lorentzianos.

Stokes y Wilson desarrollaron un tratamiento que no depende de la forma de la partícula [31]. En lugar de la anchura a media altura se emplean las anchuras integrales,  $\beta_i$ , que corresponden al área debajo del pico de difracción dividido por la altura del mismo:

$$\beta_i = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad (29)$$

Aunque la ecuación parece similar a la anterior, se considera exactamente  $K=1$ . Así desaparece la dependencia con la forma del grano. Este método produce resultados de tamaños más próximos al valor medio.

Para tener en cuenta que la contribución instrumental también afecta a la anchura de los picos de difracción se pueden aplicar diferentes aproximaciones, como medir una muestra estándar sin defectos ni tensiones, de forma que se defina la función instrumental en función del ángulo de difracción  $2\theta$ , ya que al no ser la función constante se debe medir en todo el rango de barrido. En este caso, se utilizaría la función de Cagliotti [32], que se relaciona con la anchura a media altura del pico (FWHM) y emplea tres parámetros,  $U$ ,  $V$  y  $W$  los cuales se determinan con los difractogramas de muestras estándar.

$$\Gamma = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (30)$$

Como la función se desarrolló para describir picos obtenidos en difractómetros de neutrones de baja resolución, se ajusta correctamente a funciones gaussianas. Sin embargo, en un difractómetro de Rayos X convencional aparece una componente asimétrica que añade consideraciones matemáticas nuevas y más complejas para describir el perfil. Como ya se ha mencionado, sólo hay una contribución gaussiana del 6 %, por lo que se considerarán picos lorentzianos, y la función instrumental se puede sustraer directamente. Los perfiles difieren para una misma muestra cuando la configuración experimental empleada cambia, por lo que al modificar los ajustes del instrumento, la función instrumental necesita volver a obtenerse. Esta configuración se ha mantenido en las dos muestras, así que se calculará una única vez. Esta sustracción instrumental se ha hecho utilizando como patrón una muestra en polvo de  $\text{LaB}_6$ . Dado que sólo se ha podido obtener el ajuste de la función de Caglioti para el parámetro FWHM, el tratamiento de Stokes y Wilson no podrá llevarse a cabo, al no poder restarle la función instrumental.

Se ha utilizado TOPAS como software para el análisis del difractograma y el ajuste Rietveld.

La Tabla 2 muestra los parámetros de los picos seleccionados del difractograma mostrado en la Figura 15, en la que además se han superpuesto los datos de ambas estructuras para



demostrar su similitud, por lo que el tamaño del grano será similar. En este caso, para la posterior obtención de datos, se ha representado en el eje Y la intensidad en lugar de su raíz cuadrada. Además, se muestra en la Tabla 2 el tamaño de los cristales. Para ello, se pasa a radianes el parámetro  $\beta$  para calcular el tamaño con la ecuación de Scherrer (estimando que  $K = 0,9$  al considerar las nanopartículas como esferas).

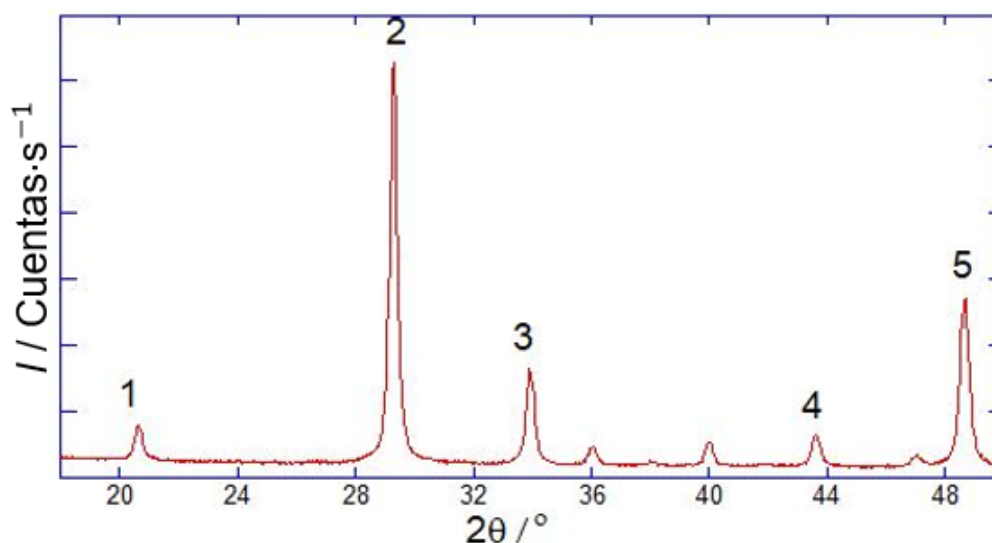


Figura 15: Picos seleccionados por su intensidad y posición cercana a ángulos pequeños.

Pico	Posición/°	Área/(s·°)⁻¹	Altura/s⁻¹	$\beta$ /°	Área/Altura/°	$L_1$ /nm
1	20,64	1274,24	2830,73	0,26725	0,45015	30,22
2	29,30	13072,1	30676,5	0,27633	0,42613	29,72
3	33,93	3436,67	7397,89	0,29366	0,46455	28,28
4	43,63	1269,62	2485,38	0,31324	0,51084	27,32
5	48,67	6727,44	13026,5	0,32723	0,51644	26,65
						<b>26,65</b>

Tabla 2: Parámetros característicos de cada uno de los picos. Al parámetro FWHM se le ha restado la contribución instrumental, de manera que se pueda utilizar para calcular el tamaño de los nanocristales, a partir del valor de  $\beta$  y la ec. 28.

El tamaño de la nanopartícula no se puede estimar directamente mediante difracción de polvo ya que puede estar formada por uno o varios nanocristales, con uno o más dominios dependiendo de los defectos y factores externos a la naturaleza de la muestra. Es el tamaño de los dominios el que se puede determinar por difracción de polvo, que puede coincidir o no con el tamaño de los nanocristales dependiendo de la cantidad de dominios que presente el nanocristal. En el caso concreto de estas muestras, al haber sido sintetizadas mediante el método de precipitación, se ven nanopartículas esféricas constituidas por los nanocristales, de ahí su pseudo-nombre de “raspberries”. Esta configuración se aprecia mejor en las imágenes TEM que se presentarán en la Sección 3.2.

A continuación, se muestran las estructuras obtenidas tras el refinamiento de Rietveld:

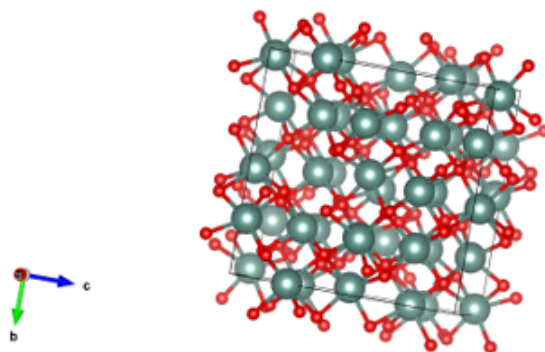


Figura 16: Misma estructura para el  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\% \text{Eu}^{3+}$  y el  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\% \text{Tb}^{3+}$ .

La estructura es la misma para ambos tipos de nanopartículas, aunque los parámetros de malla son algo diferentes, manteniéndose dentro del margen de error:

JG-1:  $a, b, c = (10,612 \pm 0,001) \text{ \AA}$ ;  $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ .

JG-2:  $a, b, c = (10,610 \pm 0,005) \text{ \AA}$ ;  $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ .

Las posiciones atómicas también son ligeramente diferentes. La Tabla 3 presenta las posiciones de la muestra JG-1 y la Tabla 4 las de JG-2. Además, en ambas se muestra la ocupación y la posición de Wyckoff, notación en la que las posiciones de mayor simetría se asocian con las primeras letras del abecedario, avanzando a medida que pierden simetría:

	X	Y	Z	Ocupación	posición de Wyckoff
$\text{Y}_1$	0.25000	0.25000	0.25000	24	d
$\text{Y}_2$	-0.03048	0.00000	0.25000	8	b
$\text{O}_1$	0.39207	0.15528	0.37898	48	e

Tabla 3: Posiciones atómicas dentro de la celda unidad para la muestra JG-1, dadas en unidades fraccionadas respecto al parámetro de malla ( $X/a, Y/a, Z/a$ ). El ratio de ocupación del  $\text{Y}_1$  y el  $\text{Y}_2$  siguen la proporción (3:1), como la ocupación que pueden presentar los iones dopantes en la malla si la distribución es puramente estadística.

	X	Y	Z	Ocupación	posición de Wyckoff
$\text{Y}_1$	0.25000	0.25000	0.25000	24	d
$\text{Y}_2$	-0.03148	0.00000	0.25000	8	b
$\text{O}_1$	0.39268	0.15436	0.37878	48	e

Tabla 4: Posiciones atómicas dentro de la celda unidad para la muestra JG-2, dadas en unidades fraccionadas respecto al parámetro de malla ( $X/a, Y/a, Z/a$ ). El ratio de ocupación del  $\text{Y}_1$  y el  $\text{Y}_2$  siguen la proporción (3:1), como la ocupación que pueden presentar los iones dopantes en la malla si la distribución es puramente estadística.

### 3.2. Caracterización de tamaño y morfología mediante TEM.

Los experimentos de TEM en las instalaciones de IDIVAL requieren una preparación previa de la muestra. Para ello, se dispersa una mínima cantidad de la misma en 0.5 mL de etanol y se sonica 15 minutos hasta que sea visible la dispersión de las nanopartículas (todo el vial contendrá una mezcla blanquecina, Figura 17). Se vierte una gota de esta suspensión sobre el centro de una rejilla y se seca a temperatura ambiente. Esta rejilla se colocará dentro del portamuestras del TEM.

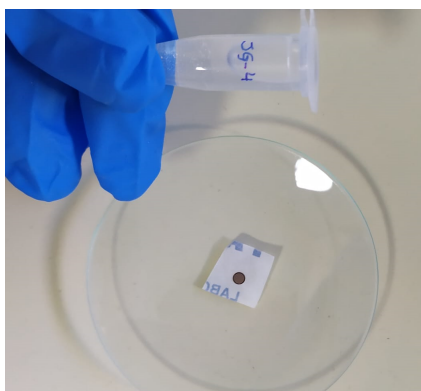


Figura 17: Suspensión de NPs en etanol dentro de un vial *Eppendorf* y *grid* (rejilla) sobre parafilm en un vidrio de reloj.

Las imágenes obtenidas con esta técnica se presentan a continuación en orden cronológico. De estas imágenes se podrá extraer información sobre el tamaño y forma de las nanopartículas, las diferencias morfológicas según sea su preparación y el grosor de la capa de  $\text{SiO}_2$  que las recubre. Las imágenes obtenidas mediante TEM de la muestra JG-1:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtenida con el método de precipitación aparecen en la Figura 18.

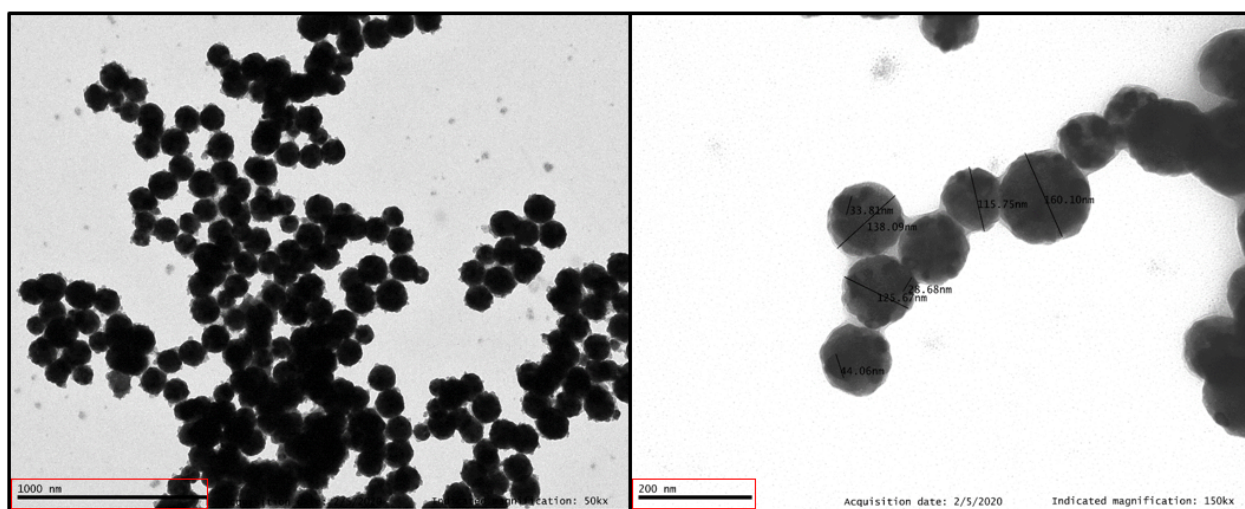


Figura 18: Imágenes TEM de las NPs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtenidas mediante el método de precipitación en orden de aumentos, izq: 1000 nm y dcha: 200 nm.

En la Figura 18 se puede observar un recubrimiento sobre la agregación de las nanopartículas. La razón más plausible es que el tiempo de secado de la disolución sobre

la rejilla no fue suficiente antes de realizar la medida. También se pueden ver los tamaños típicos de estas nanopartículas. El histograma de los tamaños de las esferas (*raspberry nanoparticles*) proporciona una media de  $\langle d \rangle = (143 \pm 14)$  nm (Anexo 6.4-Figura 42). El tamaño de los nanocristales que se encuentran en su interior se midió en la sección 3.1, dando unos 27 nm de media.

Las imágenes de la muestra JG-2 ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ) aparecen en la Figura 19.

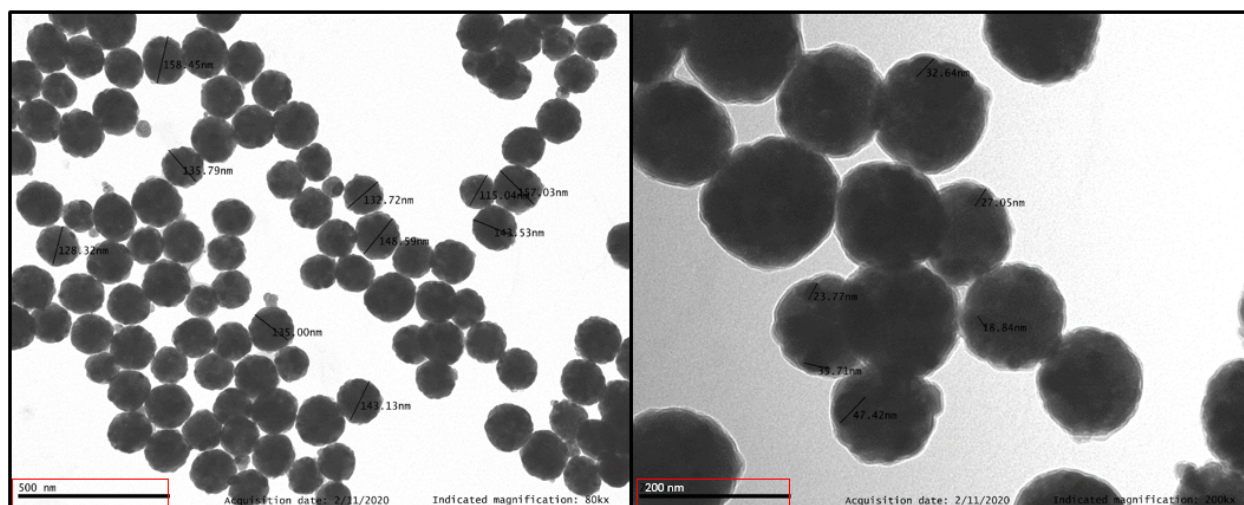


Figura 19: Imágenes TEM de las NPs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  mediante el método de precipitación a escalas izq: 500 nm y dcha: 200 nm.

En la Figura 19 ya no aparece esa capa envolviendo las nanopartículas. Esto se debe a que el tiempo de secado fue el necesario (alrededor de una hora). De nuevo se puede ver la forma y los tamaños típicos de estas nanopartículas (Anexo 6.4-Figura 43), correspondientes al método de precipitación. En este caso, las NPs presentan un tamaño de  $\langle d \rangle = (140 \pm 14)$  nm (Figura 43).

A continuación, se mezclaron nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  (1:1), conformando la muestra JG-3, que fue recalcinada para reducir la presencia de moléculas absorbidas en superficie después de la mezcla en húmedo y aumentar la superficie de contacto. Las imágenes TEM de esta muestra se presentan en la Figura 20.



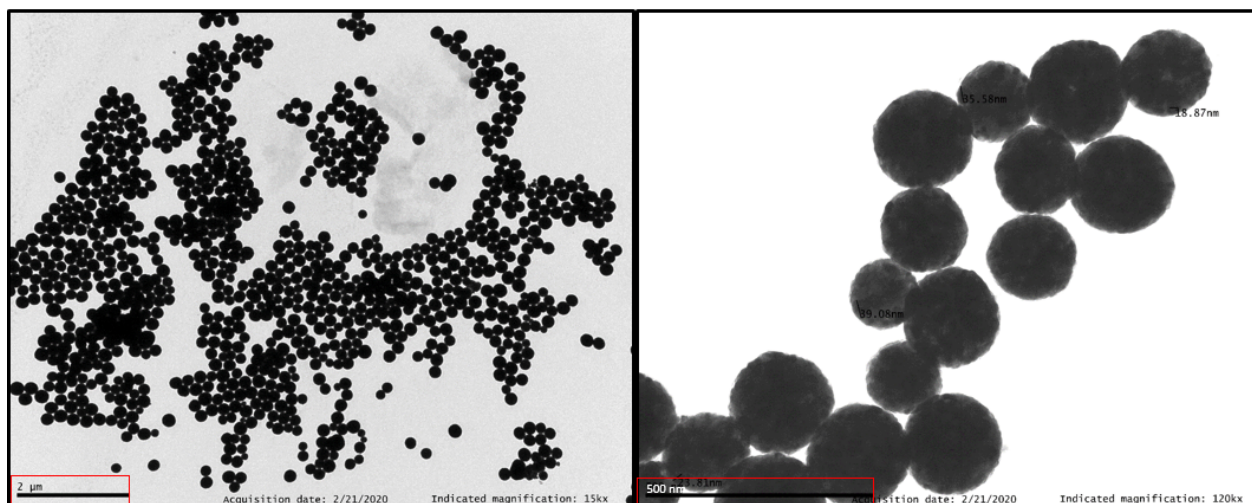


Figura 20: Imágenes TEM a diferentes aumentos de la mezcla  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  (1:1) mediante el método de precipitación. La escala de cada imagen es izq:  $2\ \mu\text{m}$  y dcha: 500 nm.

En este caso, las NPs recalcinadas han sinterizado, dando lugar a un tamaño final de  $\langle d \rangle = (210 \pm 26)$  como se muestra en el histograma del Anexo 6.4-Figura 44.

Posteriormente, se añadió una capa de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a la muestra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  sintetizada mediante el método de precipitación con el fin de estudiar la variación del tiempo de vida de la muestra una vez recubierta (JG-4), cuyo grosor pudo obtenerse gracias al TEM (Figura 21).

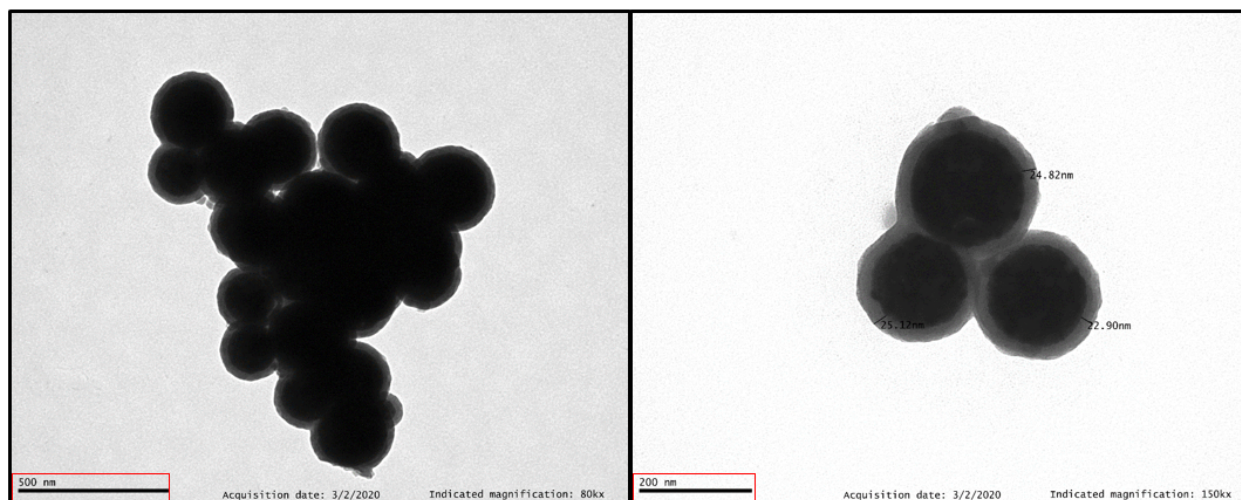


Figura 21: Imágenes TEM a diferentes escalas de la muestra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  sintetizada mediante el método de precipitación. Las escalas son izq: 500 nm y dcha: 200 nm. El diferente contraste entre el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$  permite estimar el grosor de la capa.

El histograma con los tamaños de las nanopartículas se encuentra en el Anexo 6.4-Figura 42. La capa tiene un grosor de  $g = (23 \pm 3)$  nm, apreciándose mejor en el histograma: Anexo 6.4-Figura 45.

Este proceso de recubrimiento se llevó a cabo también para la muestra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ , de forma que se pudiesen mezclar posteriormente con la muestra JG-4 y estudiar si la transferencia de energía decae o, si por el contrario, no existe atenuación, además de comprobar posibles cambios en el tiempo de vida. Las imágenes TEM de esta nueva muestra se presentan en la Figura 22.

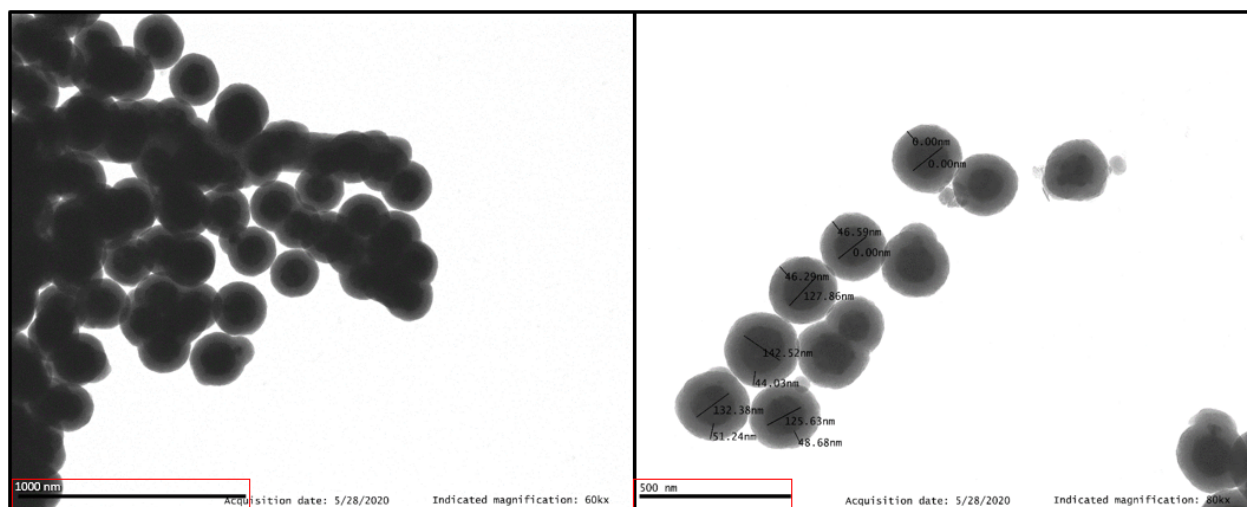


Figura 22: Imágenes TEM de la muestra JG-8:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$  a escalas izq: 1000 nm y dcha: 500 nm.

El histograma del grosor de la capa se encuentra en el Anexo 6.4-Figura 46. La capa de  $\text{SiO}_2$  muestra una anchura de  $g = (48 \pm 4)$  nm. Una característica llamativa es que el grosor de la capa se ha duplicado con respecto a la creada en la muestra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Una de las posibles razones para este aumento es que la muestra se dejó durante un tiempo más prolongado en el seno de la disolución tras la última adición de TEOS, haciendo que los restos de precursores disueltos se adhiriesen a la nanopartícula (exceptuando ese resultado, el procedimiento de síntesis de la capa es idéntico al llevado a cabo para la muestra JG-4).

Para completar el estudio, se sintetizaron los materiales mediante síntesis solvotermal. Las nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparadas por este método se muestran en la Figura 23.

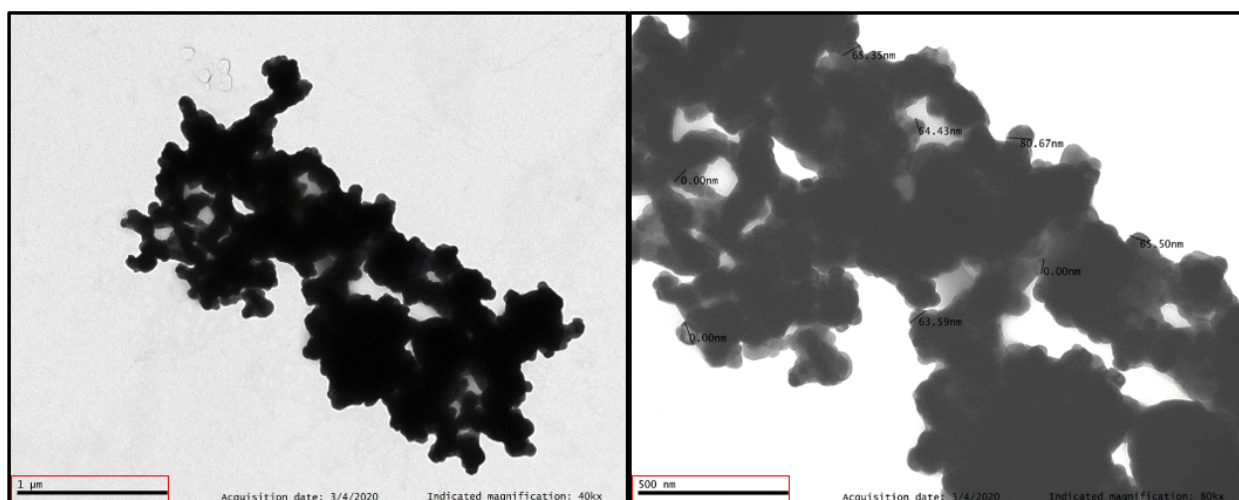


Figura 23: Imágenes TEM de la muestra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  sintetizada mediante el método solvotermal a escalas izq: 1000 nm y dcha: 500 nm.

Es destacable la diferencia en forma y agregación de estas nanopartículas con respecto a las nanopartículas sintetizadas mediante precipitación, mucho más esféricas que éstas. Las aquí mostradas presentan ángulos y formas asimétricas. Esto puede ser positivo en cuanto a la transferencia de la energía, ya que el contacto entre nanopartículas con impurezas de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  será mayor, por lo que la probabilidad de observar dicha transferencia aumenta. Para corroborar que esta forma se asocia al método de síntesis, se repitieron las imágenes TEM de la muestra JG-6:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  (Figura 24). Como era de esperar, estas imágenes son prácticamente idénticas a las obtenidas en la Figura 23.

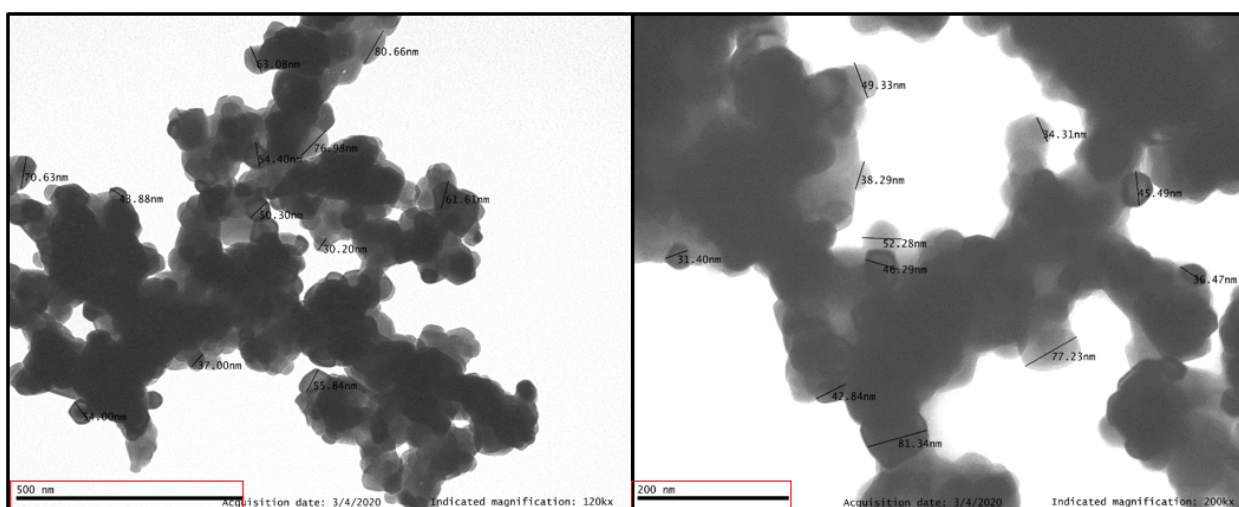


Figura 24: Imágenes TEM de la muestra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  sintetizada mediante el método solvotermal a escalas izq: 500 nm y dcha: 200 nm.

De nuevo aparecen las formas asimétricas, por lo que se puede afirmar que el método de síntesis es fundamental en cuanto a las características morfológicas de las NPs. Los tamaños típicos de las nanopartículas sintetizadas por solvotermal se encuentran en el Anexo 6.4-Figura 47, dando  $\langle d \rangle = (66 \pm 12)$  nm para la muestra JG-5:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  y



$\langle d \rangle = (55 \pm 14)$  nm para la muestra JG-6:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ .

Llama la atención el valor de la desviación típica con respecto a la posición del máximo, siendo el 18 % para la muestra JG-5:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  y 25 % para la muestra JG-6:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ , en comparación con los valores obtenidos para las NPs sintetizadas mediante el método de precipitación, cuya mayor desviación era significativamente inferior (12 %). Esto muestra la disparidad en cuanto a tamaño y forma de este procedimiento de síntesis. Además, también hay menos cuentas que en el resto de histogramas, debido a la dificultad que supone realizar la medición, ya que las imágenes no son tan claras al estar las nanopartículas superpuestas y, debido a su forma es más difícil determinar los bordes de los nanocristales.

### 3.3. Caracterización espectroscópica.

Se han medido los espectros de emisión y excitación de las diferentes muestras en el fluorímetro descrito en la sección 2.4. Estos espectros permitirán conocer la  $\lambda$  a la cual se excita el  $\text{Tb}^{3+}$  pero el  $\text{Eu}^{3+}$  no es activo. En la Figura 25 se muestra el espectro de emisión del  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\%\text{Eu}^{3+}$  sintetizado mediante el método de precipitación sin capa, con una excitación de  $\lambda_{exc}=270$  nm. Se han asignado los picos de acuerdo con el diagrama de Dieke. Además, se ha aumentado la parte anterior al pico más intenso ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) para identificar de forma precisa las longitudes de onda a las que el europio tiene emisión.

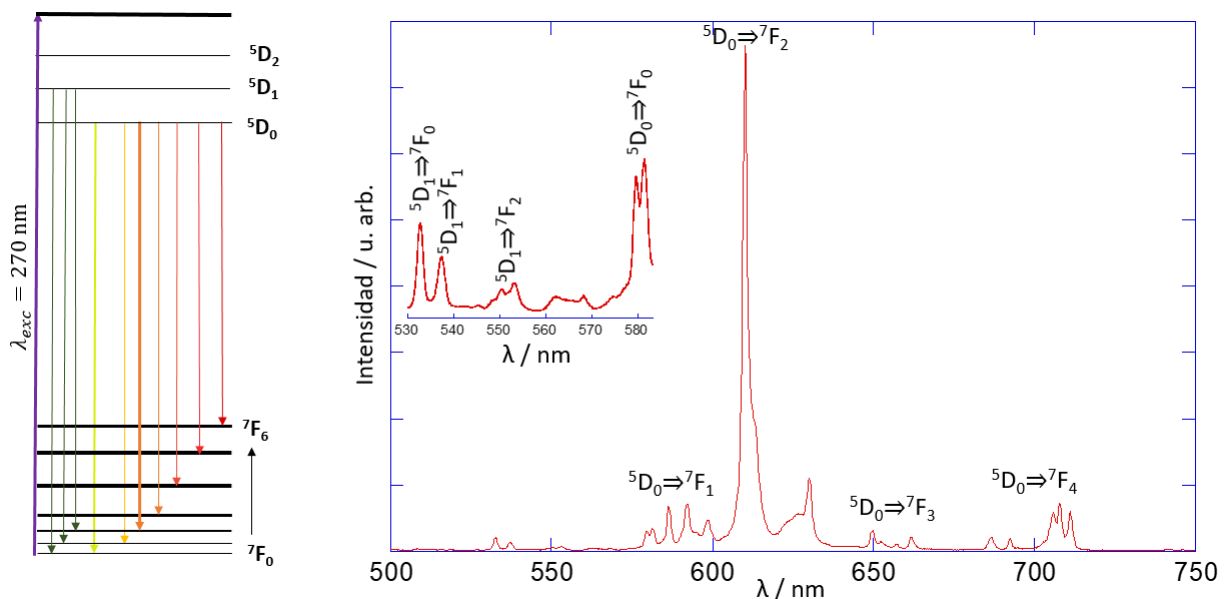


Figura 25: Espectro de emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en la red de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtenido para una longitud de onda de excitación  $\lambda_{exc}=270$  nm, sintetizado mediante el método de precipitación. A la izquierda se muestra un diagrama de niveles de energía para el  $\text{Eu}^{3+}$  donde se asignan los distintos picos de emisión.

En la Figura 26 se muestra el espectro de excitación emitiendo a  $\lambda_{em}=610$  nm para la misma muestra.



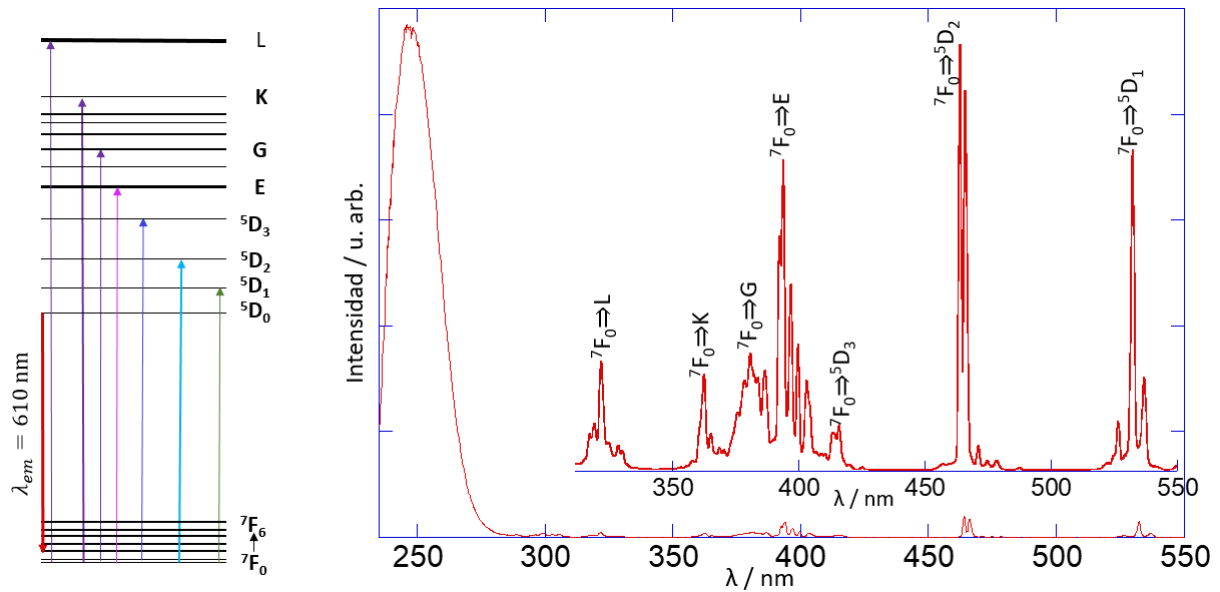


Figura 26: Espectro de excitación del  $\text{Eu}^{3+}$  en NPs de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  detectando a una longitud de onda de emisión  $\lambda_{em}=610$  nm.

El espectro de emisión del  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  sin capa, con una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{exc}=320$  nm aparece en la Figura 27.

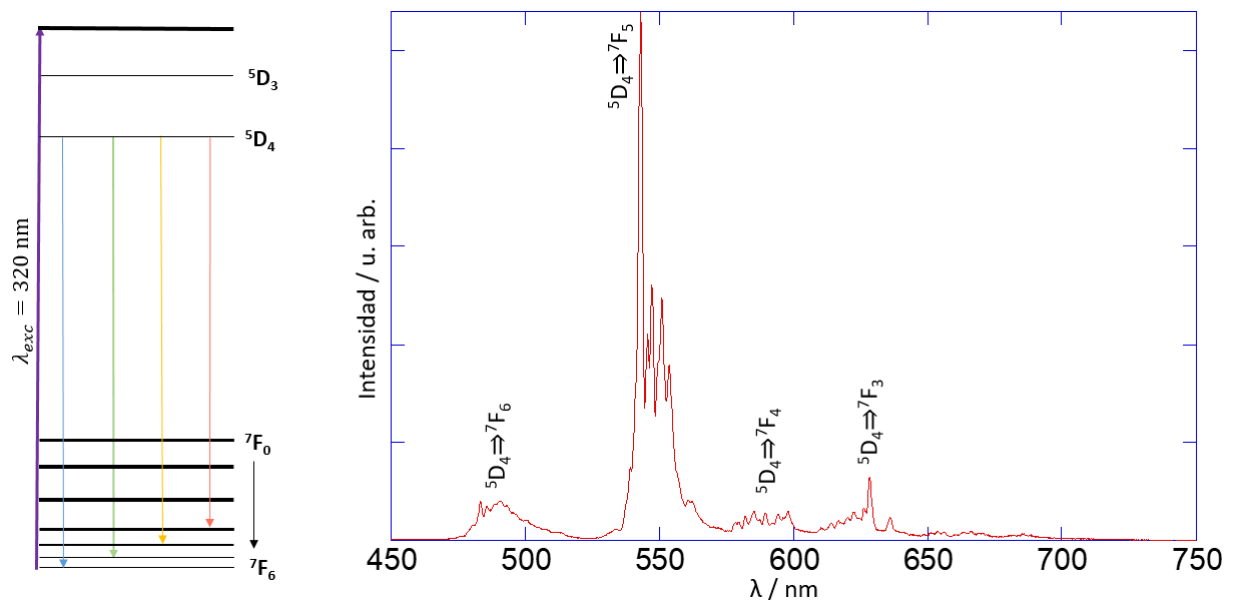


Figura 27: Espectro de emisión obtenido para una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{exc}=320$  nm. La asignación se ha realizado de acuerdo con el diagrama de niveles de energía que aparece a la izquierda.

El espectro de excitación de la misma muestra se presenta en la Figura 28 emitiendo a  $\lambda_{em}=534$  nm.

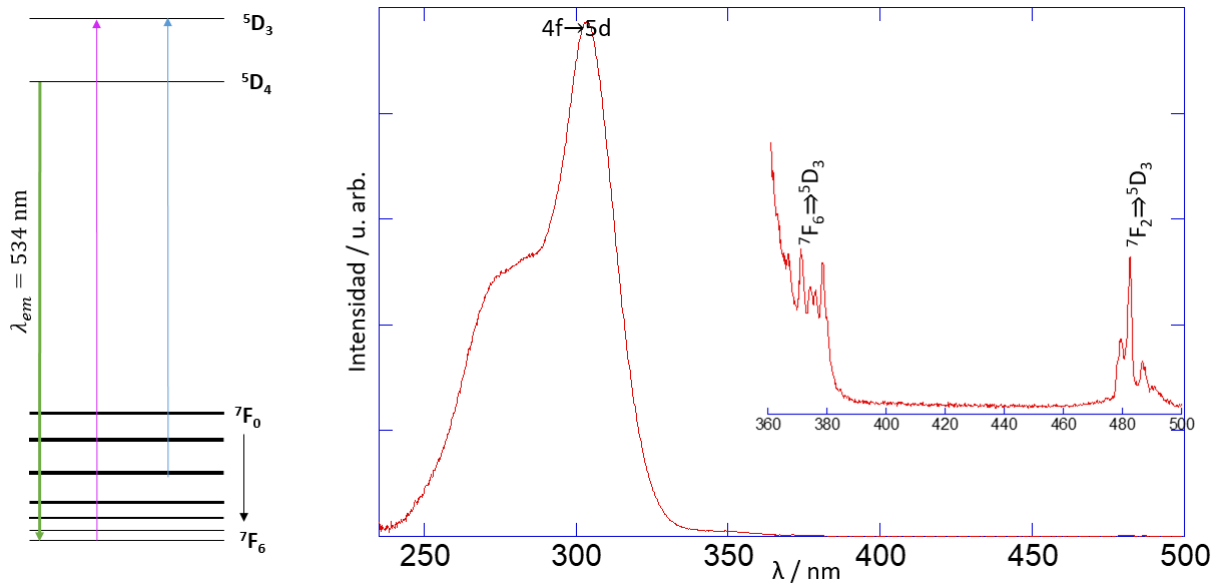


Figura 28: Espectro de excitación del  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  sin capa preparado mediante el método de precipitación, detectando a  $\lambda_{det}=534$  nm.

Por otra parte, se detectó la emisión procedente de las dos posiciones que puede adoptar el ion de  $\text{Tb}^{3+}$  en la red de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  gracias a este estudio espectroscópico, excitando las nanopartículas a  $\lambda_{exc}=270$  nm y  $\lambda_{exc}=320$  nm, como se muestra en la Figura 29.

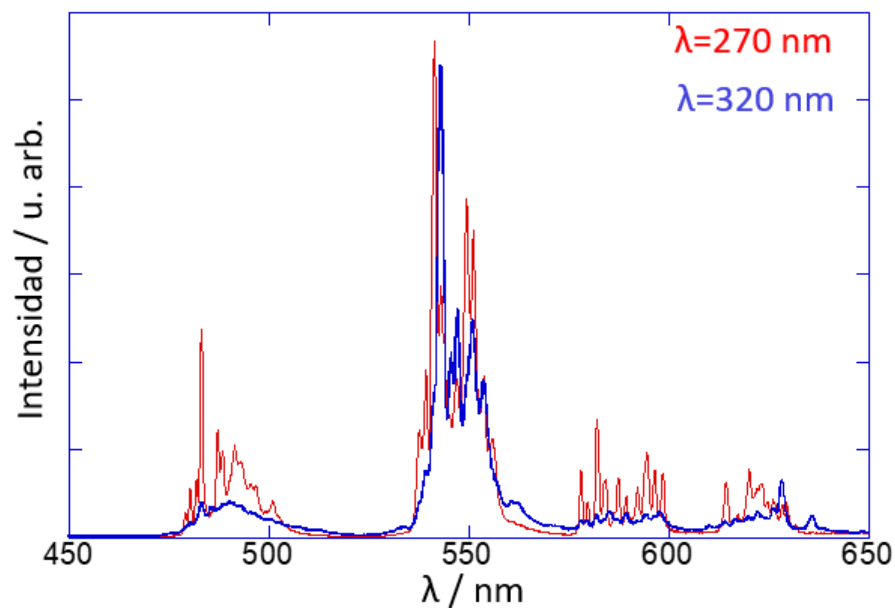


Figura 29: Espectro de emisión de la muestra  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\%\text{Tb}^{3+}$  para  $\lambda_{exc}=270$  nm en rojo y  $\lambda_{exc}=320$  nm en azul.

Al superponer los espectros, se puede observar que las intensidades relativas y los desdoblamientos de los multipletes son diferentes, prueba inequívoca de que se está detectando la emisión desde los dos sitios posibles para el  $\text{Tb}^{3+}$ .

En todos los espectros obtenidos una vez mezclados los dos sistemas  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  y  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  para concentraciones de 0.2 %, independientemente del método de síntesis, no fue posible observar la transferencia energética. Se pensó que en las NPs preparadas mediante el método de precipitación podría ser por la pequeña superficie de contacto entre los dos tipos de nanopartículas, minimizando así la probabilidad de transferencia, por lo que la mezcla se calcinó a  $1000^\circ C$ , pero la transferencia sigue sin observarse.

Para profundizar en la posible transferencia entre nanocristales a baja concentración, se han sintetizado NPs co-dopadas con  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  en la misma nanopartícula mediante el método solvotermal ( $Y_2O_3:0.2\%Eu^{3+},0.2\%Tb^{3+}$ ). Se espera que al introducir el donador y el aceptor en la misma NP, además de eliminar los efectos de superficie, la transferencia energética podría ser visible. Tras realizar el espectro de emisión excitando a  $\lambda_{exc}=482.6$  nm (pico de excitación presente únicamente en el terbio), se obtuvo solamente emisión del  $Tb^{3+}$ .

Se estudia también para NPs dopadas con mayores concentraciones, para ver si es un factor determinante, ya que el artículo en el que se basa este estudio [19], se dopa el material con 40 % de  $Tb^{3+}$  y 10 % de  $Eu^{3+}$ , llegando a verse esa transferencia de energía. Así, se han mezclado NPs de  $Y_2O_3:40\%Eu^{3+}$  preparadas mediante el método solvotermal y  $Tb_2O_3$  puro comercial. Además, se ha estudiado también una mezcla de  $Tb_2O_3$  y  $Eu_2O_3$  (1:1) para ver si se produce esa transferencia usando los compuestos puros. En la Figura 30 se muestran los espectros de emisión para las mezclas de  $Y_2O_3:40\%Eu^{3+}:Tb_2O_3$  a proporción molar 1:1, 2:1 y 1:2, excitando a  $\lambda_{exc}=344$  nm y  $\lambda_{exc}=483,95$  nm.

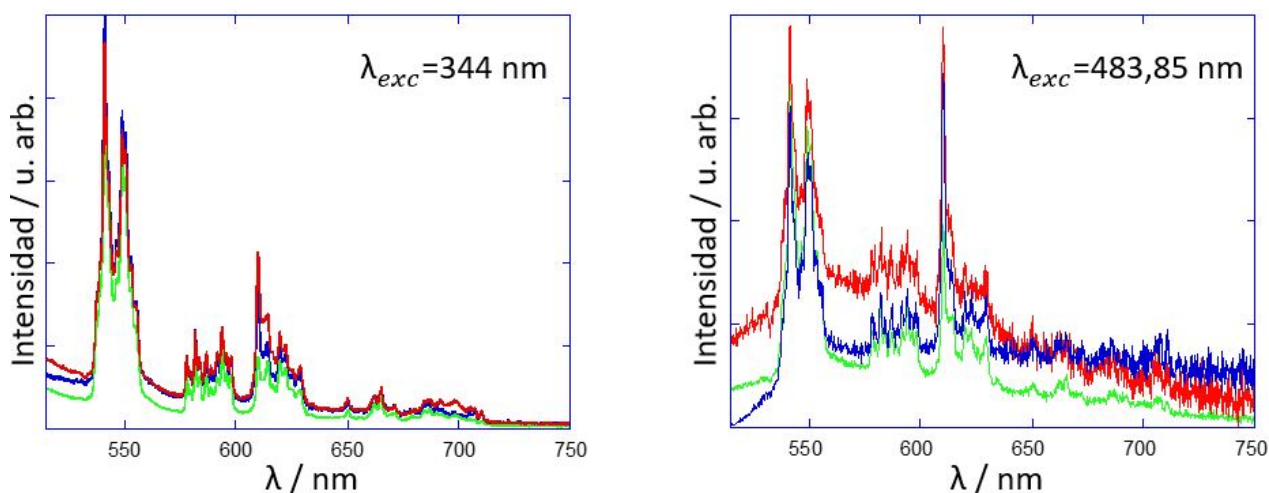


Figura 30: Espectros de emisión de las mezclas de  $Y_2O_3:40\%Eu^{3+}:Tb_2O_3$  a proporción 1:1 (rojo), 2:1 (azul) y 1:2 (verde), obtenidos para  $\lambda_{exc}=344$  nm y  $\lambda_{exc}=483,95$  nm.

Los picos centrados a  $\lambda=541$  nm y  $\lambda=550$  nm son característicos del terbio, mientras que a  $\lambda=610$  nm es característico de la emisión del europio, por lo que la transferencia queda demostrada. Los espectros para las tres mezclas se han normalizado, comprobándose también que la muestra con igual proporción en moles de  $Eu^{3+}$  y  $Tb^{3+}$ , seguida de la muestra con la proporción 1:2 (Eu:Tb), tienen una mayor emisión relativa de  $Eu^{3+}$  con respecto al resto del espectro.

Por último, se muestra el espectro para la muestra de la mezcla de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  puros. Se hace un espectro de excitación de las muestras antes de ser mezcladas para averiguar las bandas en las que se excita el  $\text{Tb}^{3+}$ , pero no el  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto se persenta en la Figura 31 para  $\lambda_{em}=705,15$  nm.

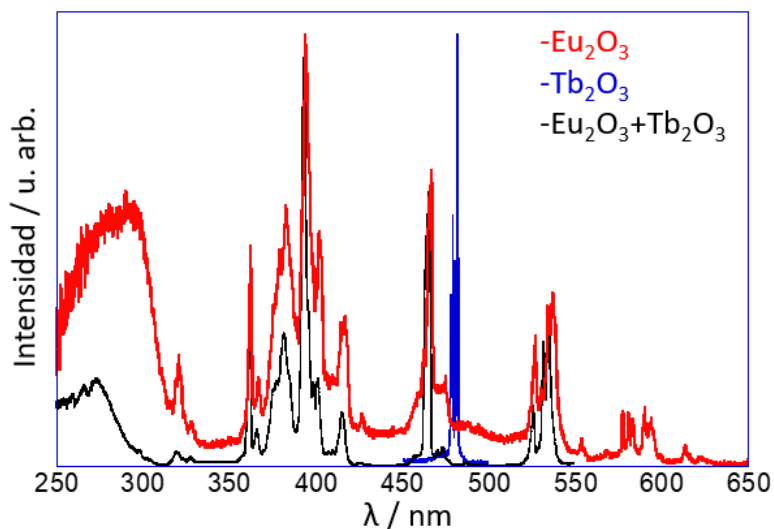


Figura 31: Espectro de excitación de la mezcla  $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{Tb}_2\text{O}_3$  para  $\lambda_{em}=705,15$  nm (negro), junto con los espectros de excitación del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para  $\lambda_{em}=706$  nm (rojo) y del  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  para  $\lambda_{em}=556,3$  nm (azul).

Para  $\lambda=483,95$  nm hay excitación del  $\text{Tb}^{3+}$  pero no del  $\text{Eu}^{3+}$ , por tanto, si se ven picos característicos del  $\text{Eu}^{3+}$  al excitar la mezcla con esa longitud de onda, se demuestra la transferencia energética entre los iones.

En la Figura 32 se representa el espectro de emisión excitando  $\lambda_{exc}=483,95$  nm.

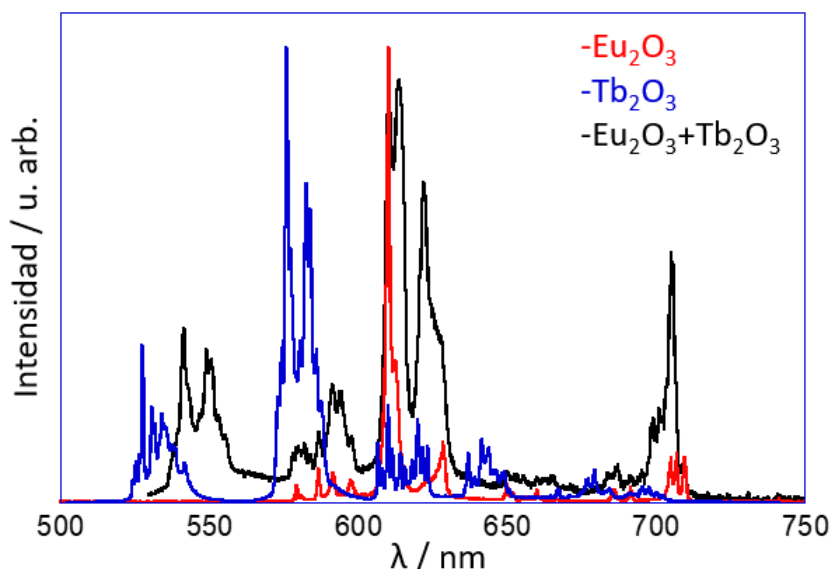


Figura 32: Espectro de emisión de la mezcla  $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{Tb}_2\text{O}_3$  para  $\lambda_{exc}=483,95$  nm (negro), junto con los espectros de emisión del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para  $\lambda_{exc}=465,5$  nm (rojo) y el espectro del  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  para  $\lambda_{exc}=323$  nm (azul).

El espectro de la mezcla muestra claramente la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  después de la excitación del  $\text{Tb}^{3+}$ . Esta emisión sólo puede deberse a que ha habido una transferencia energética del  $\text{Tb}^{3+}$ , ya que para las longitudes de onda a la que se está excitando, no hay contribución del  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 3.3.1. Tiempos de vida.

El tiempo de vida de un estado excitado de un determinado ion en un material es una propiedad característica que permite distinguirlo de otros estados excitados de otros iones y que depende de la concentración. En ocasiones permite diferenciar composiciones, incluso la simetría del entorno de dicho ion dentro del material. Este parámetro se puede obtener a partir de la variación de la intensidad de la luminiscencia o curva de decaimiento, que se asocia con un proceso de desexcitación desde un estado excitado a cualquier otro estado de menor energía, incluyendo el estado fundamental. La probabilidad de desexcitación por unidad de tiempo es la inversa del tiempo de vida, pudiendo ser el proceso radiativo o no radiativo. En el caso más simple, la intensidad varía de la forma:

$$I = I_{back} + I_0 e^{(-t/\tau)} \quad (31)$$

Donde  $I_{back}$  representa las cuentas de fondo,  $I_0$  es la intensidad a  $t=0$ ,  $t$  es el tiempo y  $\tau$  es el tiempo de vida de la transición. En este caso,  $\tau$  se ha obtenido a partir de la excitación de la muestra con una lámpara de Xe pulsada de microsegundos.

En la Figura 33 se muestran las curvas de desexcitación con su correspondiente ajuste para la muestra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\%\text{Eu}^{3+}$  preparada mediante el método de precipitación, excitando a  $\lambda_{exc}=532$  nm y detectando a  $\lambda_{det}=610$  nm y la del  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\%\text{Tb}^{3+}$  preparado por el mismo método para  $\lambda_{exc}=462$  nm y  $\lambda_{det}=543$  nm.

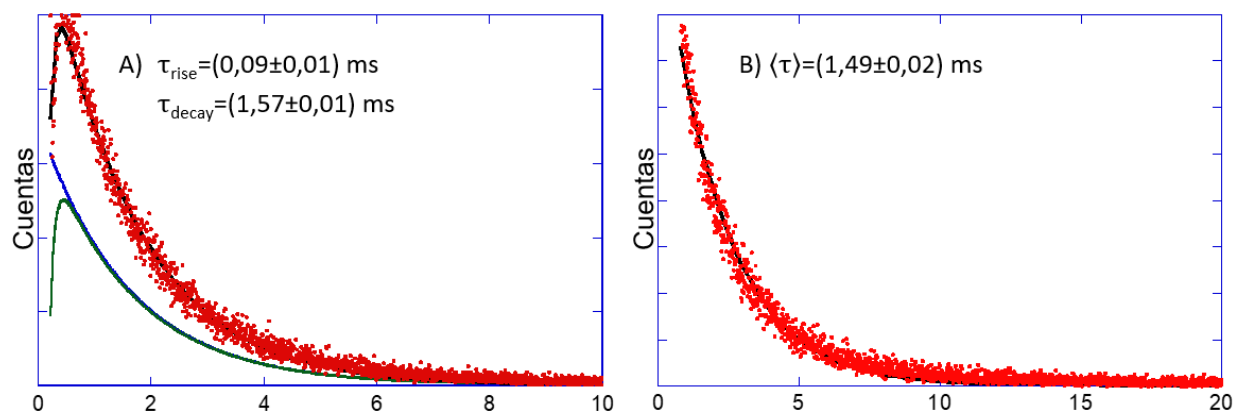


Figura 33: A) Curva de decaimiento para el  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\% \text{Eu}^{3+}$  preparado mediante el método de precipitación, excitando a  $\lambda_{exc}=532$  nm y detectando a  $\lambda_{det}=610$  nm. El tiempo obtenido del ajuste de los datos mediante el modelo de Vial es  $\tau = (1,57 \pm 0,01)$  ms. B) Curva de decaimiento para el  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\% \text{Tb}^{3+}$  preparado mediante el método de precipitación, con  $\lambda_{exc}=462$  nm y  $\lambda_{det}=543$  nm. Para minimizar el error aleatorio se realizaron las medidas dos veces, obteniendo  $\tau = (1,79 \pm 0,01)$  ms y  $\tau = (1,76 \pm 0,02)$  ms, por lo que el tiempo de vida medio es  $\langle \tau \rangle = (1,78 \pm 0,02)$  ms.

En la Figura 33A) aparece una subida al inicio del muestreo ajustada con el modelo de Vial, dando el tiempo de vida total. El decaimiento azul es una simulación de la contribución de la emisión de uno de los sitios del  $\text{Eu}^{3+}$ . La sustracción de ambas funciones es la curva verde, que mostraría la transferencia de energía directa entre ambos sitios, que se encuentran muy próximos en energía (2 transiciones  $J=0 \rightarrow J'=0$ ). Para comprobarlo, se utiliza la peculiaridad del  $\text{Eu}^{3+}$  según la cual su estado fundamental tiene  $\vec{J}=0$ , de manera que el campo cristalino no desdobla la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ . De haber sólo un sitio para el  $\text{Eu}^{3+}$  en la muestra, aparecería un sólo pico, mientras que si hay dos, indicaría que los dos sitios no equivalentes influirán en la transferencia energética. Esto puede observarse en el espectro de emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 26).

Dado que el tiempo de vida varía según el método de síntesis, se realizan los mismos cálculos para las muestras preparadas mediante el método solvotermal.

La muestra JG-5:  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\% \text{Eu}^{3+}$  se ha medido con  $\lambda_{exc}=532,4$  nm y  $\lambda_{det}=610,2$  nm (Figura 34 A) y la muestra JG-6:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  preparada mediante el método solvotermal se ha hecho con unos valores de excitación y detección de  $\lambda_{exc}=270$  nm y  $\lambda_{det}=541,2$  nm, obteniendo la dependencia recogida en la Figura 34B.

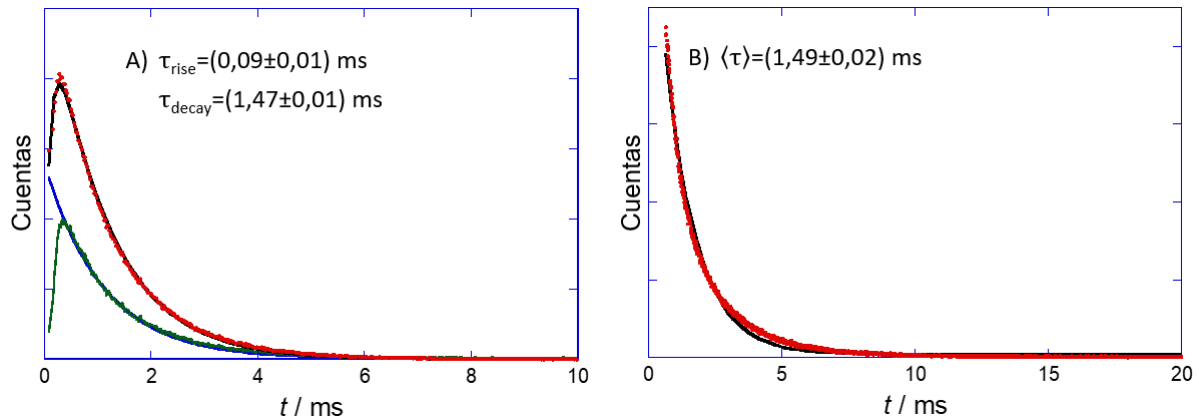


Figura 34: A) Curva de decaimiento para el  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  preparado mediante el método solvotermal con  $\lambda_{exc}=532,4$  nm y  $\lambda_{det}=610,2$  nm. De nuevo se ha utilizado el modelo de Vial para ajustar la subida al inicio del muestreo. Los puntos rojos representan los datos experimentales, y se han ajustado, obteniendo un tiempo de vida de  $\tau=1,28$  ms. El decaimiento azul es una simulación de la contribución de decaimiento directo, cuyo tiempo de vida es el intrínseco. La resta de ambas funciones sería la curva verde, que mostraría la transferencia de energía directa. B) Curva de decaimiento para NPs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  preparadas mediante síntesis solvotermal, para  $\lambda_{exc}=270$  nm y  $\lambda_{det}=541,2$  nm. Los ajustes a la ec. (31) proporcionan los valores  $\tau = (1,469 \pm 0,003)$  ms y  $\tau = (1,512 \pm 0,004)$  ms para las dos medidas realizadas, dando un tiempo de vida medio  $\langle\tau\rangle=(1,49\pm0,02)$ ms.

También se ha obtenido el tiempo de vida del  $\text{Tb}^{3+}$  excitando en la banda ancha en el UV  $\lambda_{exc}=310$  nm y  $\lambda_{em}=543$  nm. En esta ocasión, los puntos se han ajustado a dos exponenciales, siguiendo la forma:

$$I = I_{back} + I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2}$$

El valor obtenido para el tiempo de vida de  $\tau = (1,49 \pm 0,02)$  ms se mantendrá constante para uno de los tiempos de vida en este ajuste. El otro se tratará como un parámetro ajustable, proporcionando de esta manera el tiempo de vida de la posición centrosimétrica que toma el  $\text{Tb}^{3+}$  en el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Este ajuste se muestra en la Figura 35.

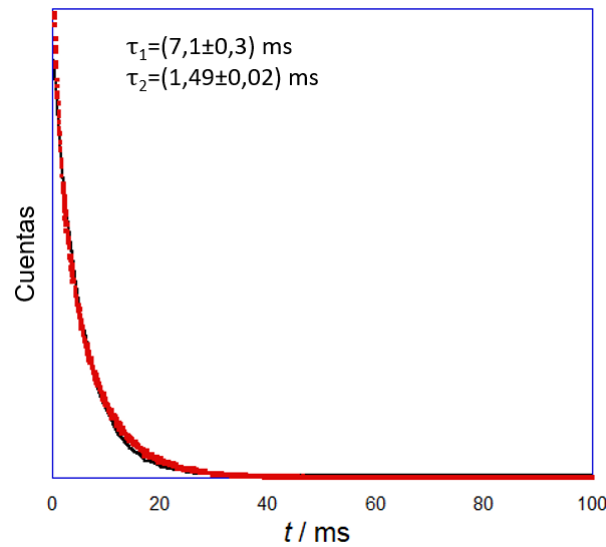


Figura 35: Curva de decaimiento para la muestra JG-6:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  preparada mediante el método solvotermal, con  $\lambda_{exc}=310$  nm y  $\lambda_{em}=543$  nm. El ajuste proporciona un valor de  $\tau_1 = (7,1 \pm 0,3)$  ms y  $\tau_2 = (1,49 \pm 0,02)$  ms.

Habrá por tanto dos tiempos de vida, siendo:

$$\tau_1 = (7,1 \pm 0,3) \text{ ms}$$

$$\tau_2 = (1,49 \pm 0,02) \text{ ms}$$

La diferencia entre los valores de tiempos de vida es notable. El tiempo de vida depende de muchos factores, como la concentración de impurezas utilizada, la matriz en la que se encuentran estas impurezas (estos dos parámetros se han mantenido constantes) y la posición que ocupe la impureza dentro de esa matriz [33]. El valor del tiempo de vida del  $\text{Tb}^{3+}$  para distintas redes se encuentra en el rango de 1,34 y 3,16 ms, por lo que este valor obtenido de  $\tau_1 = (7,1 \pm 0,3)$  ms puede deberse a que lo analizado es esa segunda posición que adopta el ion,  $S_6$ . Dado que la fuerza de oscilador es menor, al ser el tiempo de vida su inversa, éste será mayor.

Para comprobar si la capa de  $\text{SiO}_2$  afecta al tiempo de vida, se obtiene también este ajuste para la curva de desexcitación de la muestra JG-4:  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\% \text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  como aparece en la Figura 36.



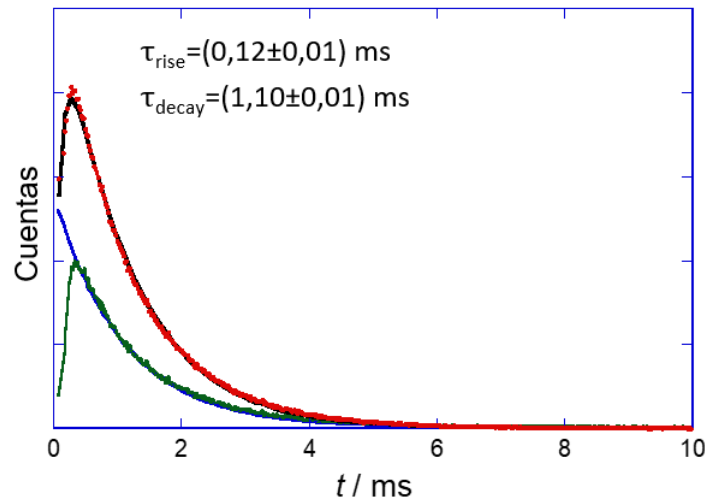


Figura 36: Curva de decaimiento para el  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\%\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$  preparado mediante el método de precipitación, con A)  $\lambda_{exc}=464$  nm y  $\lambda_{det}=610,2$  nm, midiendo durante 10 ms, y B) excitando y detectando a esas longitudes de onda, pero midiendo durante 20 ms y cuadruplicando el número de canales. El ajuste del modelo de Vial proporciona un valor de A)  $\tau = (1,10 \pm 0,01)$  ms y B)  $\tau = (1,31 \pm 0,01)$  ms.

El procedimiento se repite para las NPs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\%\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$  preparadas mediante el método de precipitación, excitando en  $\lambda_{exc}=270$  nm y  $\lambda_{det}=541,2$  nm y midiendo durante 20 ms.

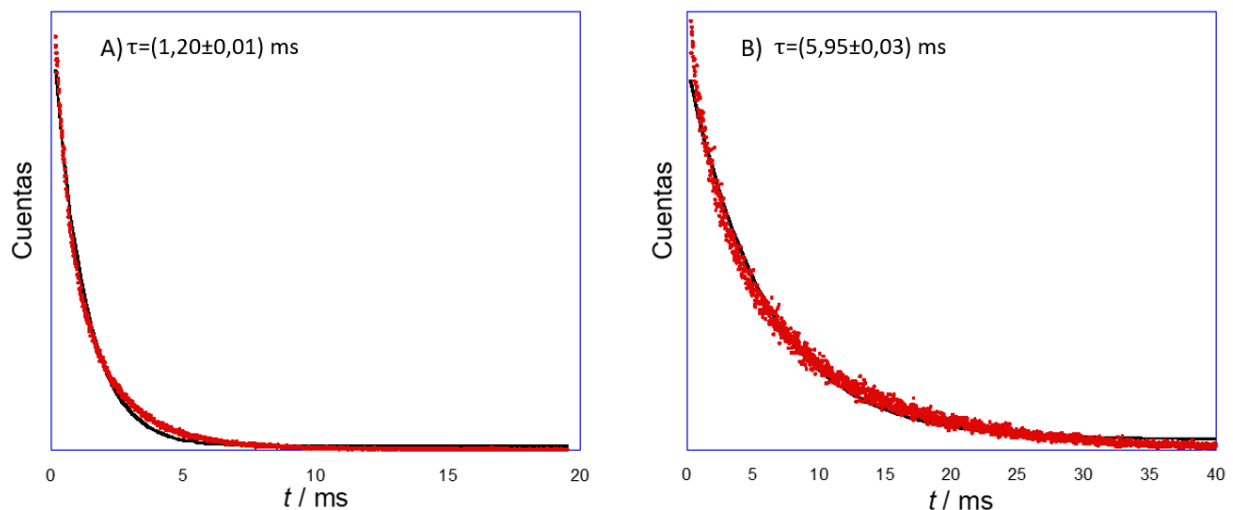


Figura 37: Curva de decaimiento para NPs *core-shell*  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.2\%\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$  preparadas mediante el método de precipitación. Se excita con  $\lambda_{exc}=270$  nm y se detecta a  $\lambda_{det}=541,2$  nm, midiendo durante 20 ms, obteniendo  $\tau = (1,20 \pm 0,01)$  ms. Al excitar con  $\lambda_{exc}=310$  nm y detectar a  $\lambda_{det}=543$  nm, midiendo durante 40 ms, el tiempo de vida obtenido es  $\tau = (5,95 \pm 0,03)$  ms.

Los tiempos de vida obtenidos muestran las dos posiciones posibles que adopta el  $\text{Tb}^{3+}$  en la matriz, proporcionando unos valores inferiores a los que se obtuvieron tras el ajuste de la Figura 35. Esto se debe a la capa de  $\text{SiO}_2$ , de modo que los fonones del  $\text{SiO}_2$  en la

superficie de las NPs hacen que haya una mayor contribución no radiativa.

Con el fin de corroborar la posible transferencia de energía del  $\text{Tb}^{3+}$  al  $\text{Eu}^{3+}$ , se obtiene el tiempo de vida de la mezcla. Para aumentar la probabilidad de dicha transferencia, se utilizan las nanopartículas sintetizadas por solvotermal y la muestra se dispone en forma de pastilla de 1 cm de diámetro, con lo que se consigue un contacto mayor entre las nanopartículas de distinta naturaleza. Tal y como se hizo en el ajuste de la Figura 35, la curva se ajusta a dos exponenciales manteniendo fijo uno de los tiempos de vida y dejando el otro como parámetro, para ver la posible diferencia con respecto a los valores obtenidos para el  $\text{Tb}^{3+}$ . La curva de decaimiento se muestra en la Figura 38:

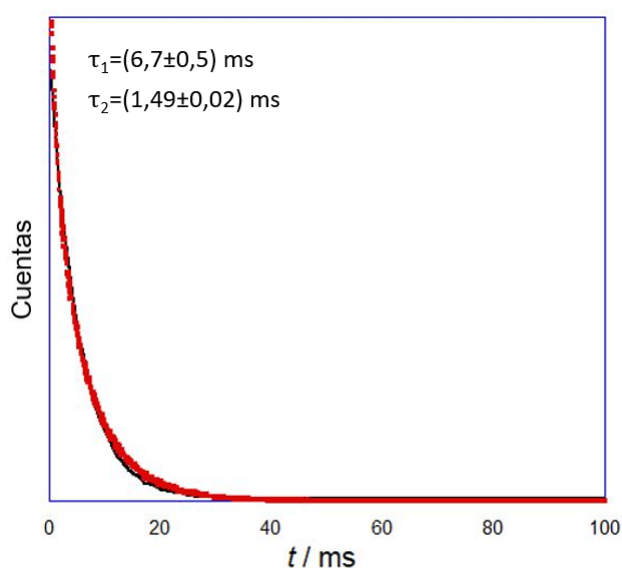


Figura 38: Curva de decaimiento para la muestra JG-7:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (1:1) con  $\lambda_{exc}=311,8 \text{ nm}$  y  $\lambda_{em}=543 \text{ nm}$ . El ajuste proporciona un valor de  $\tau_1 = (6,7 \pm 0,5) \text{ ms}$  y  $\tau_2 = (1,49 \pm 0,02) \text{ ms}$ .

El valor obtenido para  $\tau_2$  es compatible con el obtenido en el ajuste de la Figura 35, por lo que no se ve transferencia al europio en la mezcla.

Al obtener el tiempo de vida de la mezcla pura, en la que sí se vio transferencia energética al analizarla mediante espectroscopía óptica, tampoco se concluye que esta transferencia se produzca. Esto se debe a que el tiempo de vida del  $\text{Tb}^{3+}$  es del orden de nanosegundos, lo que complica el estudio de la reducción de su tiempo de vida al mezclarse con NP dopadas con  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 4. Conclusiones.

Las conclusiones que se obtienen de este estudio son las siguientes:

- Se han sintetizado de forma satisfactoria NCs de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ .
- Para altas concentraciones de  $\text{Tb}^{3+}$ , es importante utilizar una atmósfera reductora durante la síntesis para evitar la oxidación a  $\text{Tb}^{4+}$ .
- Los NCs se han caracterizado estructuralmente mediante Rayos X y las NPs se han caracterizado morfológicamente (tamaño y forma) mediante TEM.
- Se han caracterizado espectroscópicamente mediante excitación, emisión y tiempos de vida todos los materiales sintetizados.
- Se ha sintetizado con éxito nanopartículas con estructura *core-shell* con una capa de  $\text{SiO}_2$  de distinto grosor para estudiar el efecto en el tiempo de vida. Tanto para el  $\text{Eu}^{3+}$  como para el  $\text{Tb}^{3+}$ , este tiempo de vida ha disminuido.
- Se observa la transferencia de energía entre los iones. Esta transferencia no se produce en mezclas dopadas a baja concentración, mientras que sí se observa entre sustancias puras, por lo que la transferencia tiene una gran dependencia con la concentración.
- Los ajustes del tiempo de vida para las muestras impurificadas con  $\text{Tb}^{3+}$  demuestran la ocupación de los dos sitios que existen en la malla de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , teniendo la posición centrosimétrica una menor probabilidad de ser ocupada que la no centrosimétrica, así como menor fuerza de oscilador (como se demuestra en la ecuación 13) por tanto, mayor tiempo de vida.
- También se observan las dos ocupaciones en las muestras dopadas con  $\text{Eu}^{3+}$  a partir del desdoblamiento del multiplete entre el estado  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ .

## 5. Referencias.

- [1] You, C.; Mongstad, T.; Maehlen, P.; Karazhanov, S.; *Engineering of the band gap and optical properties of thin films of yttrium hydride*. Applied Physics Letters 105, 031910 (2014); DOI: 10.1063/1.4891175
- [2] Wang, W.; Badylevich, M.; Afanas'ev, V.; Stesmans, A.; Adelmann, C; et al.; *Band alignment and electron traps in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on (100)Si*. Applied Physics Letters. 95(13) (2009). DOI: 10.1063/1.3236536.
- [3] Mudavakkat, V.H.; Atuchin, V.V.; Kruchinin, V.N.; Kayani, A.; Ramana. C.V.; *Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films*. Optical Materials, 34, 893-900 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.027>
- [4] Marezio, M.; *Refinement of the crystal structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at two wavelengths*. Acta Cryst. Volume 20, Issue 6. Pages 723-728. (1966) DOI: 10.1107/S0365110X66001749
- [5] Zhu, J.; Han, J.; *Infrared Antireflective and Protective Coatings*. Ed. De Gruyter (2018). ISBN: 978-3-11-048951-4.
- [6] Pappalardo, R.; *Dye-Laser Spectroscopy of Commercial Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphors*. Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC. 132(3), 721-730. (1985). DOI: 10.1149/1.2113940.
- [7] Díaz-Peña, M.; Roig-Muntaner, A.; *Química física*. Ed. Alhambra S. A. (1989). ISBN: 84-205-0998-1.
- [8] Russell, H. N.; Saunders, F. A.; *New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths*. Astrophysical Journal, 61, 38. (1925). DOI: 10.1086/142872.
- [9] Maschen, *LS coupling*. Web: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LS\\_coupling.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LS_coupling.svg) Fecha de consulta: 01/07/2020.
- [10] Santiago, I.; *Caracterización espectroscópica de la configuración 3p<sup>5</sup>4s en un plasma de argón generado por microondas a presión atmosférica*. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba (2003).
- [11] Neelam, B.; *Electronic spectral studies on some mixed ligand lanthanide complexes of crown ethers and amino acids*. Tesis doctoral. Maharaja Ganga Singh University. (2017). URI: <http://hdl.handle.net/10603/226839>
- [12] Sinha, S.; *Systematics and the Properties of the Lanthanides*. Ed: D. Reidel Publishing Company. (1983) ISBN-13: 978-94-009-7177-6
- [13] Xie, R.; Li, Y.; Hirosaki, N.; Yamamoto, H.; *Nitride Phosphors and Solid-State Lighting*. Primera Edición, CRC Press. (2011) ISBN-10: 1439830118. ISBN-13: 978-1439830116.

- [14] Dieke, G. H., Crosswhite, H. M.; *The spectra of the doubly and triply ionized rare earths*. Applied optics, 2(7), 675-686. (1963). DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.2.000675>
- [15] Walsh, B.; *Judd-Ofelt theory: Principles and practices*. Ed: B. Di Bartolo, O. Forte. (2005) DOI: 10.1007/1-4020-4789-4\_21
- [16] Giovanni, M. C.; *Estudio de los factores que afectan la luminiscencia del  $\text{Eu}^{3+}$  en las matrices de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$* . Tesis doctoral. Universidad autónoma de San Luis Potosí. (2007).
- [17] Buisson, R.; Vial, J. C.; *Transfer inside pairs of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  studied by up-conversion fluorescence*. J. Physique Lett. 42 (5), 115-118 (1981). DOI: 10.1051/jphyslet:01981004205011500
- [18] Anh, k.; Ngoc, T. et al.; *Energy transfer between  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  crystals*. Journal of Luminescence, 39(4), 215-221. (1988). DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(88\)90032-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(88)90032-4)
- [19] Haar, M.; Berends, A.; et al.;  *$\text{Eu}^{3+}$  Sensitization via Non-Radiative Inter-Particle Energy Transfer Using Inorganic Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 11, 689-695. (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b03764
- [20] Geitenbeek, R.; et al.; *Chemically and thermally stable lanthanide-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles for remote temperature sensing in catalytic environments*. Chemical Engineering Science, 198, 235-240. (2019) ISSN 0009-2509, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.004>.
- [21] Yang, J; Gu, J; Yang, R; Shang, Q; Yang, J;. *Hydrothermal Synthesis  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  Nanospheres with Upconversion Luminescence from Green to Red*. Nanoscience and Nanometrology, 2, 41-45. (2016). DOI: 10.11648/j.nsnm.20160202.11
- [22] Martín-Rodríguez, R.; Valiente, R.; Pesquera, C.; González, F.; Blanco, C.; Potin, V.; Marco de Lucas, M.; *Optical properties of nanocrystalline-coated  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  obtained by mechano-chemical and combustion synthesis*. J. Lumin. 129, 1109–1114. (2009). DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.05.012
- [23] Editors of the Encyclopaedia Britannica.; *X-ray diffraction*. 23/09/2013. Publisher: Encyclopædia Britannica, inc. Website Name: Encyclopædia Britannica. URL: <https://www.britannica.com/science/X-ray-diffraction>. Fecha de consulta: 28/03/2020.
- [24] Bunaciu, A.; Udriștioiu, E.; Aboul-Enein, H.; *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*. Critical reviews in analytical chemistry 45(4). (2015). DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [25] Escalante, C.; *Fundamentals of transmission electron microscopy, the technique with the best resolution in the world*. Central University of Colombia, Bogotá. (2019). URL: [https://www.researchgate.net/publication/330999184\\_Fundamentals\\_of\\_transmission\\_electron\\_microscopy\\_the\\_technique\\_with\\_the\\_best\\_resolution\\_in\\_the\\_world](https://www.researchgate.net/publication/330999184_Fundamentals_of_transmission_electron_microscopy_the_technique_with_the_best_resolution_in_the_world) Fecha de consulta: 07/06/2020.

- [26] Mohan, R.; *A Study of the Microscope and its Functions With a Labeled Diagram*. Web: <https://sciencestruck.com/microscope-diagram-functions> Fecha de consulta: 08/06/2020.
- [27] Lenntech Water Treatment solutions. *Radio iónico*. URL: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/index.htm> Fecha de consulta: 10/05/2020.
- [28] Taupin, D. *Automatic peak determination in X-ray powder patterns*. Journal of Applied Crystallography 6, 266-273. (1973) DOI: 10.1107/S0021889873008666
- [29] Young, R. A. *The Rietveld method*. International Union of Crystallography. Oxford University. (1993). ISBN 0-19-855912-7.
- [30] Martínez, L. *Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de Rayos X*. Trabajo de Fin de Grado. (2018) Universidad de Cantabria.
- [31] Stokes, A. R.; Wilson, A. J. C.; Bragg, W. L. *A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 38(03), 313. (1942). DOI: 10.1017/s0305004100021988.
- [32] Pecharsky, V.; Zavalij, P.; *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Ed. Springer. (2005). ISBN 978-0-387-24567-6.
- [33] Linganna, K.; Seongmin, J.; Basavapoornima, C.; Venkatramu, V.; Jayasankar, C.; *Luminescence and decay characteristics of Tb<sup>3+</sup> doped fluorophosphate glasses*. Journal of Asian Ceramic Societies, 6, 82-87, (2018) DOI: 10.1080/21870764.2018.1442674
- [34] Yersin, H.; *Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transitions, Interactions*. Ed: Springer. (2001) ISSN: 0340-1022

## 6. Anexos

### 6.1. Modelo de Vial.

En 1981, Buisson y Vial estudiaron la fluorescencia por *upconversion* en lantánidos, y lo asociaron a distintos mecanismos. Generalmente se deben a combinaciones de procesos de absorción y transferencia de energía no radiativa. La absorción puede producirse desde el estado fundamental, en cuyo caso se denomina GSA (por sus siglas en inglés, *Ground-State Absorption*) o desde un estado excitado, ESA (de *Excited-State Absorption*). El mecanismo de *upconversion* más sencillo es por tanto de GSA seguido de un proceso de ESA. Este proceso es resultado del efecto de un solo cromóforo, por lo que la concentración del ion no afecta a la conversión. Este mecanismo se muestra en la Figura 39 [34]:

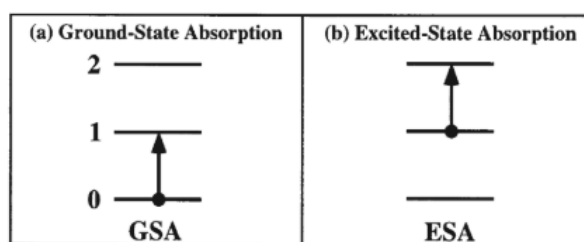


Figura 39: Mecanismo de conversión ascendente a) debido a una absorción desde el estado fundamental y b) desde un estado excitado.

En muestras fuertemente dopadas, el mecanismo que domina es el GSA/ETU (ETU: *Energy-Transfer Upconversion*), que consiste en una absorción desde el estado fundamental, seguida de una conversión ascendente de transferencia de energía, que siempre viene desde estados excitados relajados. Además, este proceso, como todos los de transferencia de energía, ET, necesita un par o el efecto de un multicentro para llevarse a cabo, de ahí que a diferencia del GSA/ESA, depende fuertemente de la concentración, más concretamente del radio interiónico,  $R_{DA}$ , entre el donador y el aceptor y por ello, domina en muestras muy dopadas.

En nuestro caso este mecanismo no tiene lugar, pero hay una transferencia de energía entre dos centros no equivalentes cuya dependencia temporal puede modelizarse de la misma forma.

### 6.2. Presión dentro de un autoclave.

La síntesis solvothermal en condiciones subcríticas permite realizarse a temperaturas moderadas de multitud de óxidos. Así, a 180°C, la presión autógena que se alcanza dentro de un autoclave puede estimarse gracias a la ley de Dalton ( $P_T = P_{aire} + P_{EG} + P_{H_2O}$ ), de manera que se suman las presiones parciales de cada reactivo. Los autoclaves son recipientes compuestos por un recubrimiento exterior de acero y uno interior móvil de Teflón, con una capacidad de 50 mL en el caso de los que se han utilizado. Esta cápsula de Teflón evita la reacción del ambiente corrosivo con las paredes de acero inoxidable. La presión alcanzada dentro del autoclave depende de la temperatura a la que se somete la mezcla de reacción, el tipo de disolvente y la cantidad de mezcla introducida.

Para obtener una relación entre presión y temperatura se utiliza la ecuación de los gases

ideales para el aire presente en su interior antes de sellarlo, considerando que el volumen del recipiente permanece constante:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Para estimar la presión ejercida por el etilenglicol y el agua se emplea la ecuación de Clausius-Clapeyron en la aproximación de Van't-Hoff:

$$P = P_0 \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

donde  $P_0$  es la presión inicial (en este caso atmosférica),  $\Delta H_v$  es la entalpía de vaporización y  $T_0$  es la temperatura de ebullición a  $P_0$ .

Se tienen en cuenta únicamente los compuestos líquidos de la disolución. Por lo tanto, se consideran 30 mL con una proporción 19:1 de etilenglicol (EG) y agua.

La presión del aire dentro del recipiente a 180°C se calcula considerando el sistema aire ( $P_1, T_1$ )-EG+agua ( $P_2, T_2$ ):

$$P_1 = T_1 \cdot \frac{P_2}{T_2} = 453 \text{ K} \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{300 \text{ K}} = 1,51 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

La presión debida al agua y al etilenglicol se calcula con la ecuación de Clausius-Clapeyron sabiendo que la entalpía de vaporización del agua es  $\Delta H_v=40656 \text{ J/mol}$  y la del EG es  $\Delta H_v=65600 \text{ J/mol}$ , y que la temperatura de ebullición del agua bajo condiciones normales es  $T_0=100^\circ\text{C}$  a presión ambiente  $P_0=10^5 \text{ Pa}$ , mientras que la del EG bajo condiciones normales es  $T_0=192^\circ\text{C}$ :

$$P_{EG} = 10^5 \text{ Pa} \cdot \exp \left[ -\frac{(65600) \text{ J/mol}}{8,31 \text{ J/(mol K)}} \left( \frac{1}{453 \text{ K}} - \frac{1}{465 \text{ K}} \right) \right] = 6,4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{agua} = 10^5 \text{ Pa} \cdot \exp \left[ -\frac{(40656) \text{ J/mol}}{8,31 \text{ J/(mol K)}} \left( \frac{1}{453 \text{ K}} - \frac{1}{373 \text{ K}} \right) \right] = 10^6 \text{ Pa}$$

Por lo que la presión total será:

$$P = (1,51 + 0,64 + 10) \cdot 10^5 = 12,15 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

### 6.3. Proceso de formación de la muestra en formato pastilla.

La muestra puede disponerse en forma de pastilla para disminuir la distancia entre el donador y el aceptor, aumentando la probabilidad de transferencia energética entre ambos. Para ello, se somete a la muestra en polvo a una presión de 5 toneladas, dando como resultado una pastilla de  $1 \text{ cm}^2$  de diámetro. El dispositivo utilizado y la pastilla resultante se muestran en la Figura 40.



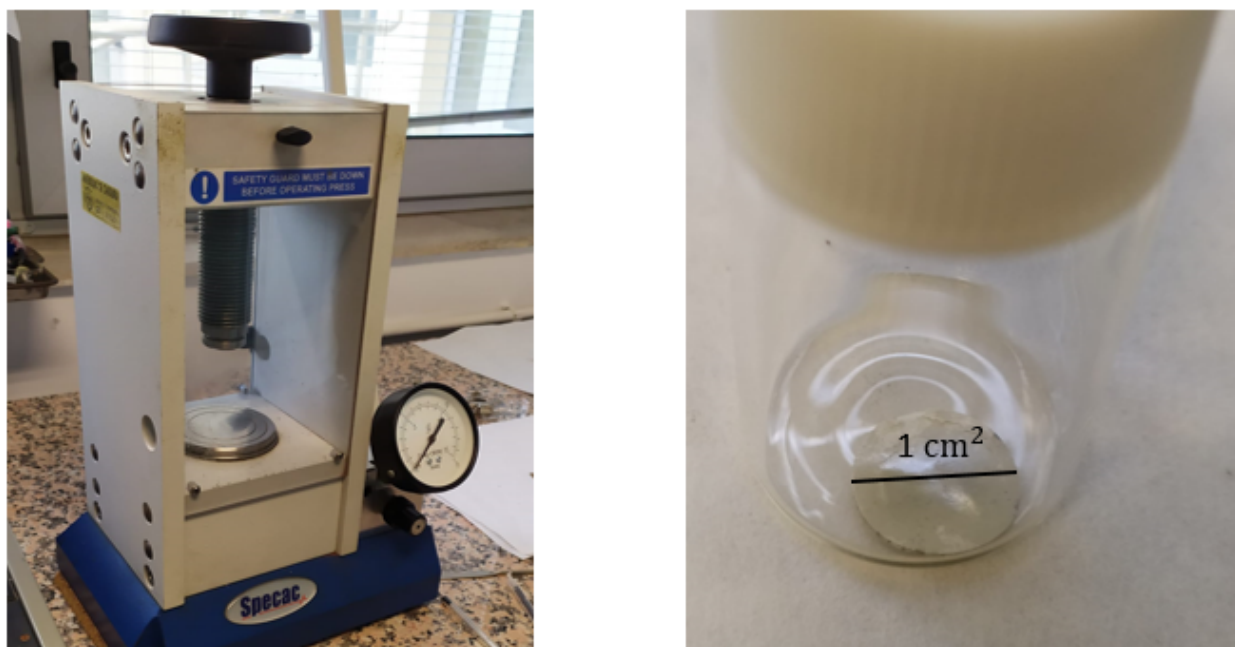


Figura 40: Pastillero en el que se han formado las pastillas utilizadas en este trabajo a la izquierda y pastilla resultante a la derecha.

Al superponer los espectros de emisión realizados bajo las mismas condiciones de una muestra en formato polvo y en formato pastilla, se puede corroborar que la transferencia ha aumentado notablemente, ya que los picos del  $\text{Eu}^{3+}$  son más intensos en el espectro de la pastilla. En la Figura 41 se muestra el espectro de emisión de la muestra JG-14, para ambas disposiciones.

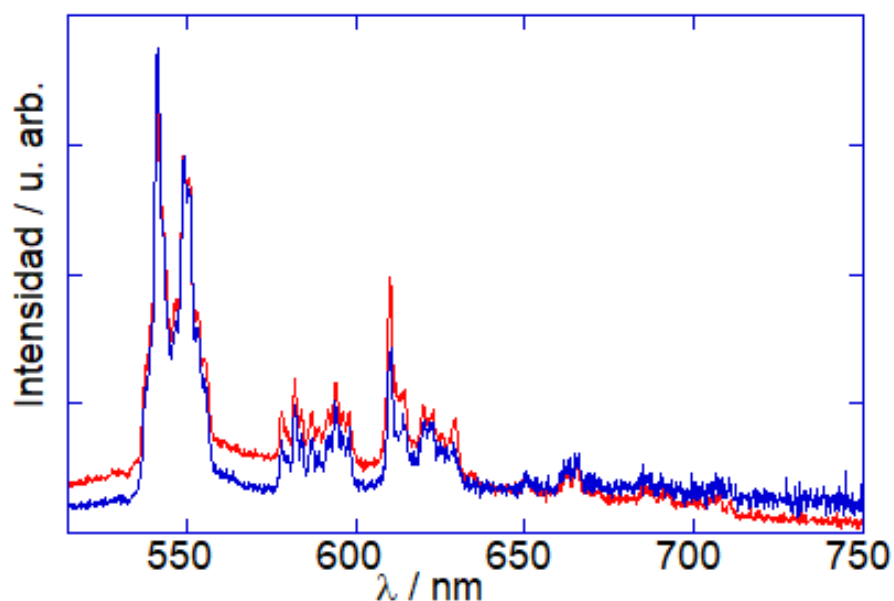


Figura 41: Espectros de emisión de la muestra JG-14:  $\text{Y}_2\text{O}_3:40\%\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}_2\text{O}_3$  (1:2) obtenidos a  $\lambda_{exc}=483.95$  nm cuando la muestra se encontraba en polvo (azul) y en pastilla (rojo). Uno de los picos característicos del  $\text{Eu}^{3+}$ , a  $\lambda=610,2$  nm se ha intensificado con la pastilla.

#### 6.4. Histogramas con los tamaños de las nanopartículas y los grosores de la capa.

En la Figura 42 se muestra un histograma con el tamaño de las nanopartículas de la muestra JG-1:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  por precipitación.

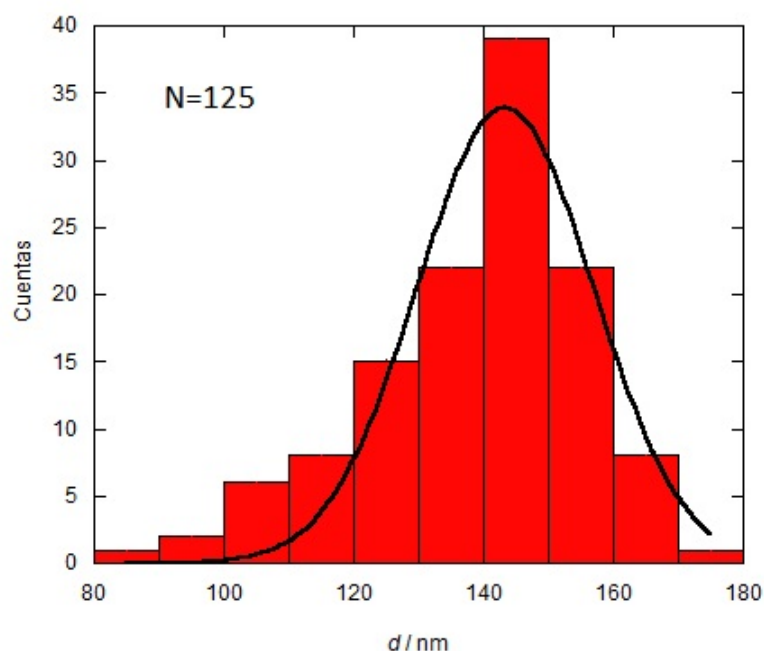


Figura 42: Histograma con el tamaño de las nanopartículas de la muestra JG-1 ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ) preparado por el método de precipitación, obtenido a partir de las imágenes TEM y empleando el programa ImageJ para su análisis. El resultado obtenido es  $\langle d \rangle = (143 \pm 14)$  nm.

Se repite el estudio para la muestra JG-2:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  por precipitación. El histograma se muestra en la Figura 43.

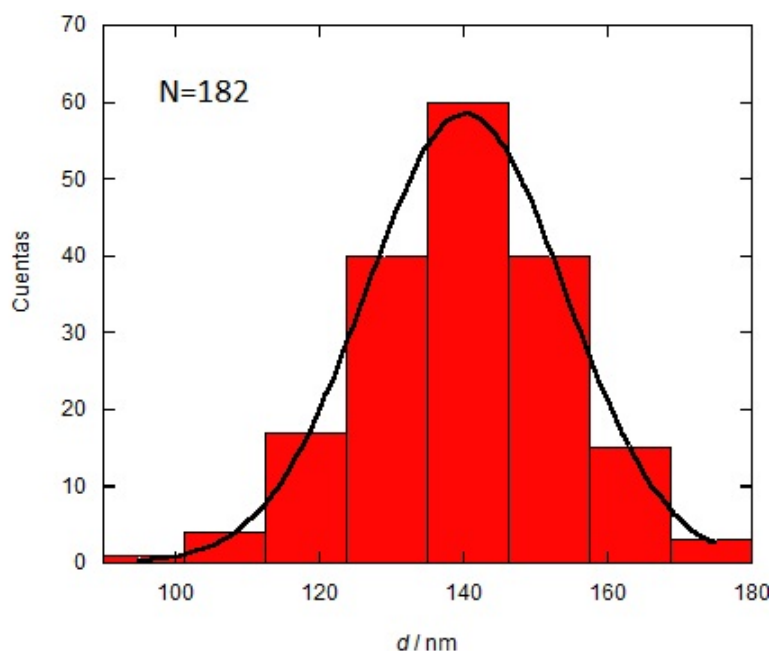


Figura 43: Histograma de los tamaños de las nanopartículas de la muestra de  $(Y_2O_3:Tb^{3+})$  preparado por el método de precipitación analizado mediante el programa ImageJ. El resultado obtenido es  $\langle d \rangle = (140 \pm 14)$  nm.

El histograma de la muestra JG-3 una vez recalcinada se encuentra en la Figura 44.

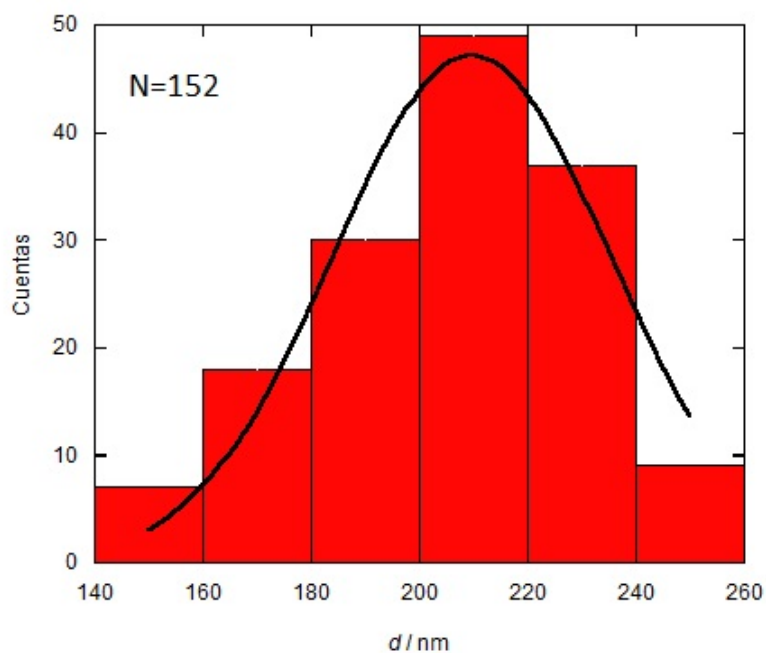


Figura 44: Histograma de la mezcla  $Y_2O_3:Eu^{3+}:Y_2O_3:Tb^{3+}$  (1:1) por precipitación, tras ser recalcinada, analizado con Image J. El tamaño obtenido ha sido  $\langle d \rangle = (210 \pm 26)$  nm.

A la muestra JG-1 se la añade una capa de sílice, que puede ser medida gracias al contraste de las imágenes TEM, dando como resultado el histograma de la Figura 45.

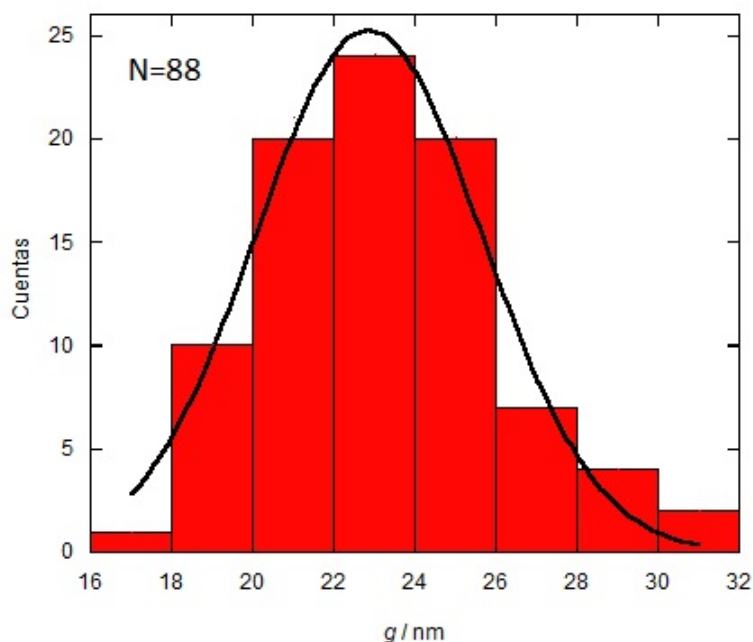


Figura 45: Histograma del grosor, en nanómetros, de la capa de sílice que recubre a las NPs JG-1. El resultado obtenido es  $\langle g \rangle = (23 \pm 3)$  nm.

Se repite el mismo proceso para la muestra JG-2, obteniendo el tamaño del grosor de la capa gracias al histograma de la Figura 46.

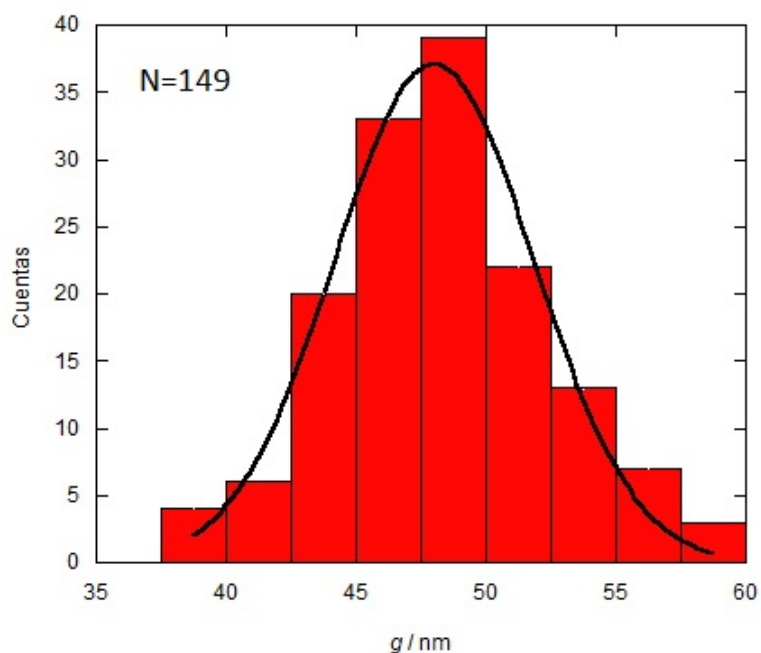


Figura 46: Histograma del grosor, en nanómetros, de la capa de sílice que recubre a las NPs JG-2. El resultado obtenido es  $\langle g \rangle = (48 \pm 4)$  nm.

Para completar el estudio de los tamaños de las nanopartículas, se obtienen los histogramas de las imágenes TEM de las muestras sintetizadas mediante solvotermal.

Como las nanopartículas pierden la esfericidad que tenían al prepararse mediante precipitación, y se vuelven más asimétricas, la obtención de los tamaños se dificulta, haciendo que menos nanopartículas puedan ser medidas y la distribución de tamaños tenga mayor anchura.

Los histogramas de las muestras JG-5:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  y JG-6:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  se muestran en la Figura 47A) y 47 B) respectivamente.

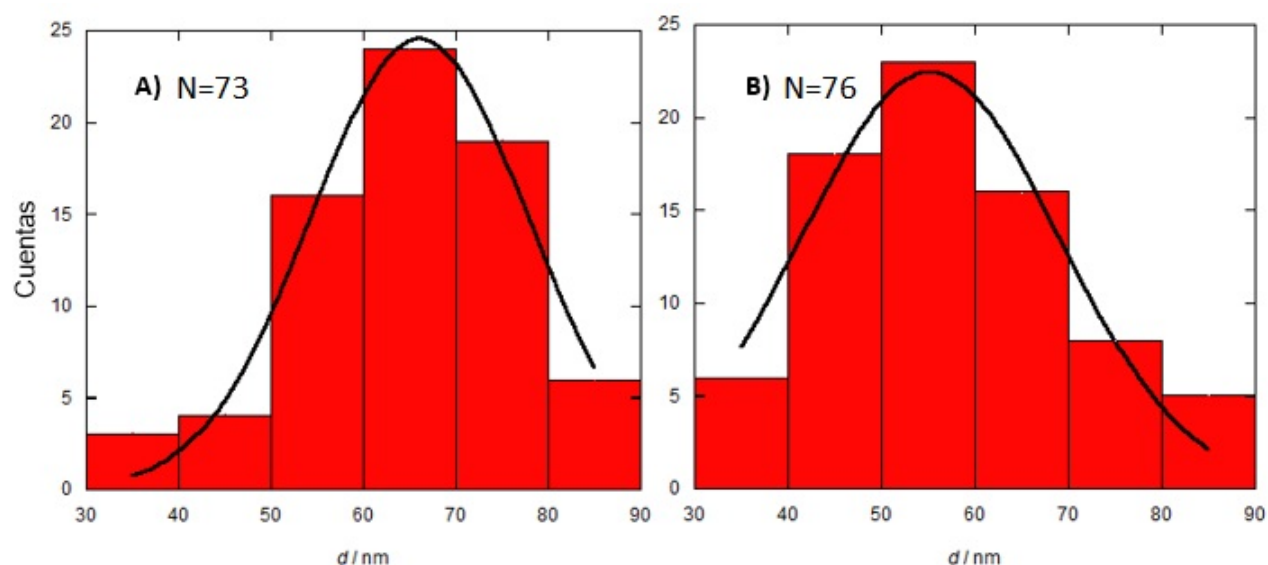


Figura 47: Histogramas de las NPs sintetizadas por el método solvotermal A)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  con  $\langle d \rangle = (66 \pm 12)$  nm y B)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  con  $\langle d \rangle = (55 \pm 14)$  nm.